Über die Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit tertiären Allylaminen und die Umlagerungen quartärer Allyl-ammoniumsalze

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

GOTTHOLD M. SCHEYTT
aus Murrhardt

1962

7141

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0001

Ueber die Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit tertiären Allylaminen und die Umlagerungen quartärer Allyl-ammoniumsalze

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Gotthold M. Scheytt
aus Murrhardt
1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung:	15. Februar 1962
Dekan:	Prof. Dr. W. Braunbek
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hellmann
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Hückel

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende experimentelle Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. H. H e l l m a n n

im Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Für die wertvollen Anregungen, die stets wohlwollende Unterstützung, besonders aber für die bei der Arbeit gewährte Freizügigkeit und sein vielfaches Entgegenkommen weiß ich mich Herrn Prof. Hellmann zu herzlichem Dank verpflichtet.

Inhalt

Theoretischer Teil

Einleitung 13

I. Umsetzungen des Dehydrobenzols mit gesättigten tertiären Aminen

A. Trialkylamine 16
B. Tert. Benzylamine 18
C. Methylen-bis-amine 20
D. Übersicht über die Umsetzungen des Dehydrobenzols mit gesätt. tert. Aminen 21
E. Die Analogie der Reaktionen von Ammoniumbetainen zu den Umsetzungen der quartären Ammoniumsalze mit Basen 22

II. Aufgabenstellung, Arbeitsweise und Nebenreaktionen

III. Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit tert. Allylaminen 26

A. Diäthyl-allyl-amin 28
B. Diisopropyl-allyl-amin 32
C. Di-n-propyl-allyl-amin und Di-n-butyl-allyl-amin 34
D. Dimethyl-allyl-amin 35
E. Vinyloge Stevens-Umlagerung und Sommelet-Umlagerung - Ein Vergleich 39

IV. Die Konkurrenz zwischen Sommelet- und Stevens-Umlagerung an quartären Salzen

A. Der Einfluß der Reaktionstemperatur 41
B. Die Rolle der Base 43

V. Umlagerungen quartärer Allyl-ammoniumsalze 44

A. Umlagerungen des Triäthyl-allyl-ammonium-bromids unter verschiedenen Bedingungen

1. mit Natriummethylat in Methanol bei 25° 46
2. mit Phenyllithium 47
3. mit Natriumamid in Xylol bei 136° 49

B. Umlagerungen verschiedener Trialkyl-ammoniumbromide mit Natriumamid in Xylol bei 136°

1. Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid 51
2. Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid 52

C. Umlagerungen des Triäthyl-allyl-ammonium-bromids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen 54

1. bei -70° 55
2. bei -33° 55
3. bei 0° 57
4. bei 65° 58

VI. Zusammenfassung 59

Experimenteller Teil

I. Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit tert. Allylaminen

A. Diäthyl-allyl-amin

1. Die Umsetzung 63
2. Hydrierung von N-Aethyl-N-(α-äthyl-allyl)-anilin 64

B. Diisopropyl-allyl-amin

1. Die Umsetzung 65
2. Hydrierung von N-Isopropyl-N-(α-iso-propyl-allyl)-anilin 66

C. Di-n-propyl-allyl-amin 67
D. Di-n-butyl-allyl-amin 69
E. Dimethyl-allyl-amin

1. Die Umsetzung 70
2. Hydrierung von N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin 71
3. Darstellung von N-Methyl-N-sek.butyl-anilin 71

II. Umlagerungen quartärer Allylammoniumsalze

A. Umlagerungen von Triäthyl-allyl-ammonium-bromid unter verschiedenen Bedingungen

1. Die Umlagerung
a. mit Natriummethylat in Methanol bei 25° 72
b. mit Phenyllithium
α) in Äther bei 25° 73
β) in Tetrahydrofuran bei 64° 73
c. mit Natriumamid in Xylol bei 136° 74

2. Hydrierung von 3-Diäthylamino-penten(1) 75

B. Umlagerungen verschiedener Trialkyl-allyl-ammoniumbromide mit Natriumamid in Xylol

1. Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid

a. Darstellung des Salzes 76
b. Umlagerung bei 136° 76
c. Umlagerungsversuch bei 20° 77
d. Hydrierung von 3-Di-n-propylamino-hexen(1) 77
e. Darstellung von 3-Di-n-propylamino-hexan 78

2. Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid
a. Darstellung des Salzes 79
b. Umlagerung 79
c. Hydrierung von 3-Di-n-butylamino-hepten(1) 80
d. Darstellung von 3-Di-n-butylamino-heptan 81

C. Umlagerung von Triäthyl-allyl-ammoniumbromid mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak

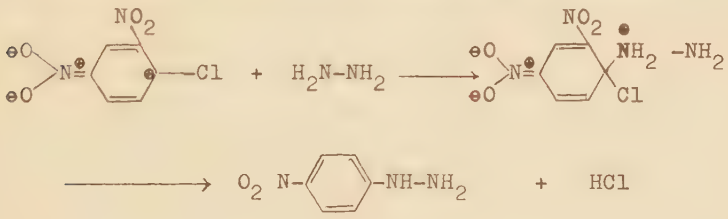
1. bei -70° 81
2. bei -33° 83
3. bei 0° 84
4. bei 65° 85

Literaturverzeichnis 87

Theoretischer Teil

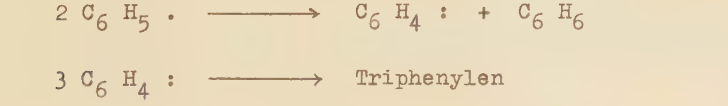
Einleitung

Aromatisch gebundener Wasserstoff kann sowohl durch elektrophile als auch nucleophile Substituenten ersetzt werden. Allerdings verläuft die elektrophile aromatische Substitution ungleich leichter als die nucleophile, bei der in den allermeisten Fällen eine Aktivierung des Kernes durch elektronensaugende Gruppen nötig ist. Besonders leicht geht die nucleophile aromatische Substitution von Heteroatomen am aktivierten Kern wie z.B. der Ersatz des Chloratoms durch den Hydrazin-Rest bei der Bildung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin aus 2,4-Dinitro-chlorbenzol und Hydrazin[1]:



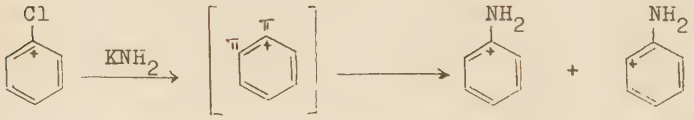
Während in diesem Falle der erste Schritt der Substitution in der Addition des nucleophilen Partners besteht, rollt der andre Typ der nucleophilen Substitution über eine Eliminierung am Aromaten ab und führt zur intermediären Bildung von Dehydroaromaten.

Den Eliminierungsmechanismus und die Dehydro-Zwischenstufe postulierten erstmalig im Jahre 1927 W.E. Bachmann und H.T. Clarke[2] um die Entstehung von 1-2 % Triphenylen bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Natrium zu erklären. Das Triphenylen soll aus Phenylenradikalen entstanden sein:

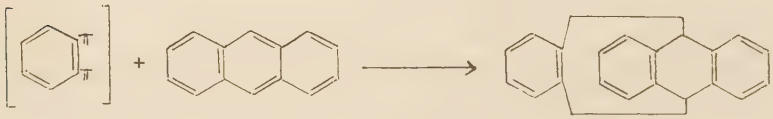


1942 deuteten G. Wittig[3] sowie A.A. Morton und Mitarbeiter[4] den Verlauf der Umsetzung von alkaliorganischen Verbindungen mit Halogenaromaten durch das intermediäre Auftreten eines dipolaren Phenylens:

Um die symmetrische Struktur der durch Eliminierung entstandenen Zwischenstufe zu beweisen, brachten J.D. Roberts und Mitarbeiter[5] (1953) Chlorbenzol-1-^{14}C mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zur Reaktion und erhielten nahezu gleiche Teile von Anilin-1-^{14}C und Anilin-2-^{14}C:



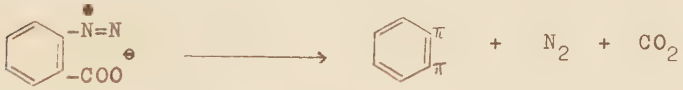
In der Folgezeit wurden zahlreiche Beispiele bekannt, bei denen Dehydroaromaten auch als dienophile Komponente bei "Diels-Alder-Reaktionen" reagieren können, wie z.B. die elegante Triptycensynthese von G. Wittig und R. Ludwig[6]:



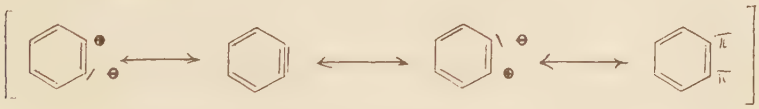
Breite präparative Anwendung fand die Substitution über die Stufe des Dehydrobenzols in vielen Ringschlußreaktionen, die zum Benzothiazol und Benzoxazol[7], zu Derivaten des Indolins und Tetrahydro-chinolins[8], des Phenmorpholins, Tetrahydro-chinoxalins und Dihydro-indazolins, sowie zu mittleren und großen Ringen[9] in sehr guten Ausbeuten führten.

Außerdem wurde die Dehydro-Zwischenstufe auch beim Naphthalin[10] und Phenanthren[11] nachgewiesen, ja sogar Heterocyclen wie Pyridin[12] und Chinolin[13] vermögen über eine Dehydro-Stufe zu reagieren.

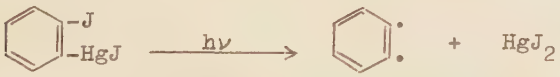
Über die Bindungsverhältnisse im Dehydrobenzol-Molekül kann noch nichts mit Sicherheit gesagt werden, da das Dehydrobenzol in Substanz bisher nicht gefaßt wurde. Jedoch gelang der UV-spektroskopische Nachweis in dem bei der thermischen Zersetzung von Phenyldiazonium-o-carboxylat entweichenden Gasgemisch[14]:



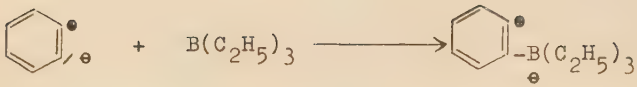
Sicherlich aber kann das Dehydrobenzol bei seiner intermediären Entstehung und Weiterreaktion entsprechend den möglichen mesomeren Grenzformeln diradikalisch wie dipolar vorliegen:



Nach G.Wittig und H.F. Ebel[15] entsteht Dehydrobenzol als Diradikal bei der Photolyse von o-Jod-phenylquecksilberjodid:

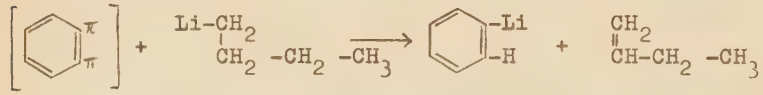


Als dipolares Molekül hat es die Möglichkeit der elektrophilen und nucleophilen Reaktion. Während bisher nur ein Beispiel der nucleophilen Reaktion des Dehydrobenzols, nämlich die Umsetzung mit Triäthyl-bor[16]



bekannt ist, sind die Fälle der elektrophilen Reaktionsweise zahlreich. Als nucleophile Reaktionspartner kommen dabei metallorganische Verbindungen, Sauerstoff-,Schwefel-, vor allem aber Stickstoffverbindungen wie Alkaliamide und Amine in Frage.

Bei den bisher erwähnten Beispielen werden die Reaktionspartner vom Dehydrobenzol durchweg addiert. In neuerer Zeit wurde jedoch auch der Fall einer Eliminierung durch Dehydrobenzol beschrieben [17]:

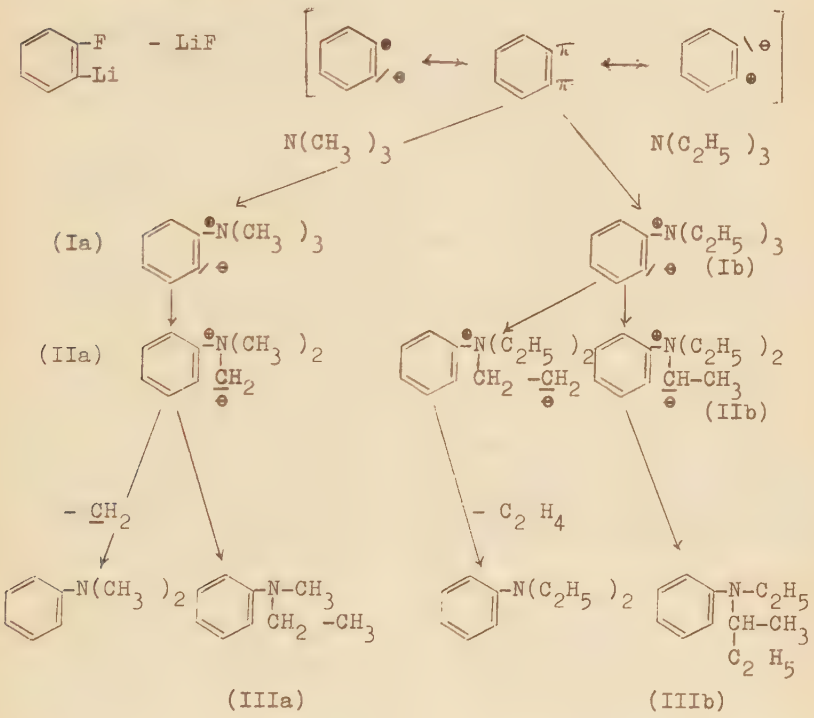


I. Umsetzungen des Dehydrobenzols mit gesättigten tertiären Aminen

A. Mit Trialkylaminen

G. Wittig und W. Merkle[18] erhielten nach Einwirkung von Trimethylamin auf o-Lithium-fluorbenzol 65 % N,N-Dimethylanilin und 3 % N-Aethyl-N-methyl-anilin (IIIa), im Analogieversuch mit Triäthylamin als nucleophilem Partner 65 % Diäthylanilin, 4 % N-sek.-Butyl-N-äthyl-anilin (IIIb) und Aethylen[16]. Sie deuteten die Reaktion damals mit dem Mechanismus der nucleophilen Verdrängung und nicht nach dem Eliminierungsmechanismus. Diese Formulierung mußte jedoch auf Grund der Beobachtung von H. Gilman und R.D. Gorsich[19], daß o-Lithium-fluorbenzol bei Temperaturen über 70° spontan in Lithiumfluorid und Dehydrobenzol zer-

fällt, zugunsten des Eliminierungsmechanismus korrigiert werden, sodaß der Reaktionsverlauf heute folgendermaßen zu skizzieren wäre:



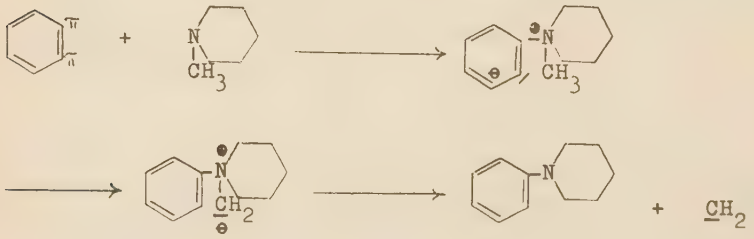
Demnach greift der Aminstickstoff mit seinem freien Elektronenpaar in die Elektronenlücke des polarisierten Dehydrobenzols. Das so gebildete Betain Ia,b geht durch Protonenwanderung vom α-C-Atom eines der Reste am Stickstoff zum Benzolkern in das Ylid IIa,b über, welches sich dann im Sinne einer Stevens-Umlagerung zum Dialkylanilin IIIa,b isomerisiert. Das Betain Ib hat außerdem die Möglichkeit, nach Wanderung des am β-C-Atom haftenden Wasserstoffs in Aethylen und Diäthylanilin zu zerfallen. Wie hingegen die entsprechende Bildung von Dimethylanilin aus dem

Ylid IIa verläuft, mußte damals dahingestellt bleiben, da keine Hinweise auf den Verbleib des abgespaltenen Methylens gefunden werden konnten.

Spätere Untersuchungen von V. Franzen und G. Wittig [20] haben jedoch gezeigt, daß der Abbau von Trimethyl-ammonium-methylid in Cyclohexen Norcaran und Trimethylamin liefert:

Dies kann nur unter der Annahme eines Ylidzerfalls in tertiäres Amin und Carben gedeutet werden. Wird derselbe Versuch in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, so entsteht Polymethylen[21], welches auch das Nebenprodukt bei der Bildung von Dimethylanilin aus dem Ylid IIa gewesen sein dürfte.

Ebenso ist auch die Umsetzung von N-Methyl-piperidin mit Dehydrobenzol zu verstehen, bei der zwar kein Stevens-Umlagerungsprodukt gefaßt wurde (es hätte ein Sieben-Ring entstehen müssen), dafür aber 39 % N-Phenyl-piperidin[16]:

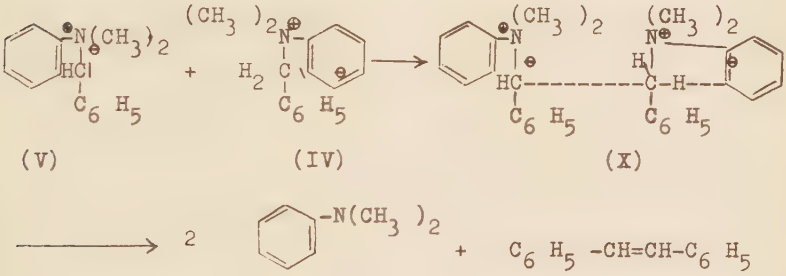


B. Umsetzungen des Dehydrobenzols mit tertiären Benzylaminen

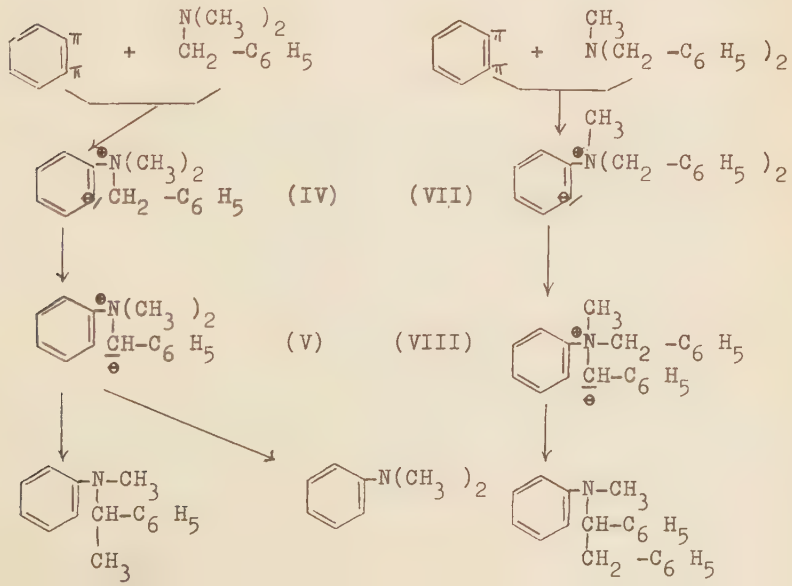
Eine entsprechende Konkurrenz zwischen Abbau und Umlagerung des aus Amin und Dehydrobenzol gebildeten Betains

fanden H. Hellmann und W. Unseld[22], als sie tertiäre Benzylamine auf Dehydrobenzol einwirken ließen.

Im Falle des N,N-Dimethyl-benzylamins lieferte das über das Betain IV entstandene Dimethyl-phenyl-benzylid (V) 21 % N-Methyl-N-phenyl-α-phenäthylamin (VI) und 41 % N,N-Dimethyl-anilin. Außerdem wurde 5 % Stilben gefunden,



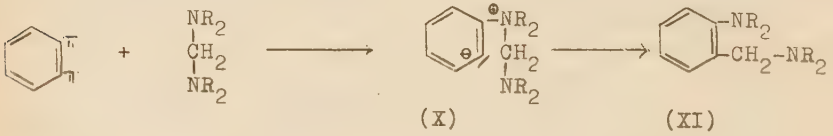
dessen Entstehung unter Annahme einer Benzylierung des Ylids V durch das Betain IV und eines Zerfalls des Produktes X gedeutet wurde.



Das aus Methyl-dibenzyl-amin und Dehydrobenzol entstehende Betain VII dagegen ergab nicht die erwarteten Abbauprodukte N-Methyl-benzyl-anilin und Stilben, sondern mit 42-proz. Ausbeute das N-Methyl-N-phenyl-1,2-diphenyl-äthylamin (IX). Die Reaktion verlief in diesem Falle ausschließlich über das Ylid VIII und dessen Isomerisierung weiter, was leicht verständlich ist, da der Stickstoff außer dem die negative Ladung des Ylids übernehmenden Benzylrest noch einen zweiten gebunden hält, der leicht eine kationische Wanderung auf Grund seiner Mesomerie ausführen kann.

C. Umsetzungen des Dehydrobenzols mit Methylen-bis-aminen

Methylen-bis-amine der allgemeinen Formel $R_2N-CH_2-NR_2$ reagieren mit Dehydrobenzol unter Bildung ähnlicher Betaine (X), wie H. Hellmann und W. Unseld[23] zeigen konnten, jedoch stehen hier nicht Stevens-Umlagerung und Abbau-Reaktion, sondern Abbau und Isomerisierung zu o-Dialkylaminomethyl-dialkylanilin (XI) einander konkurrierend gegenüber:



Die o-Dialkylaminomethylierung des aromatischen Kerns geschieht nach Ablösung des Dialkylaminomethyl-Restes vom Stickstoff als mesomeriestabilisiertes Kation

in elektrophiler Addition mit Ausbeuten bis zu 35 %.

Die gleichzeitig durch Abbau entstehenden Dialkylaniline konnten in Ausbeuten von 19 bis 37 % gefaßt werden, nur der Ansatz mit Methylen-bis-morpholin lieferte kein Phenylmorphol

D. Übersicht über die Umsetzungen des Dehydrobenzols mit gesättigten tertiären Aminen

Insgesamt stellen sich somit die Umsetzungen tertiärer gesättigter Amine folgendermaßen dar:

Die Reaktion wird eingeleitet durch die nucleophile Addition des tertiären Amins an das polarisierte Dehydrobenzol zu einem betainartigen Addukt, das seine Ladungen auf 4 verschiedenen Wegen neutralisieren kann:

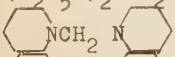
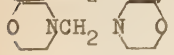
1. Ylidzerfall: Durch Prototropie eines zum Stickstoff α-ständigen Wasserstoffs an den Phenylrest wandelt sich das Betain zum Ylid, welches unter Verlust einer seiner Alkylgruppen als Carben mit oder ohne Substituenten zum Dialkylanilin abgebaut wird.

2. Ist ein β-ständiges Wasserstoffatom genügender Acidität vorhanden, so kann dieser Zerfall im Sinne des Hofmann'schen Abbaus verlaufen.

3. Das aus dem Betain entstandene Ylid isomerisiert über eine Stevens-Umlagerung (Benzylamine).

4. Kationischer Zerfall: Der vom Betain ohne vorherige Prototropie kationisch sich lösende Rest wird vom Elektronenpaar am Benzolkern gebunden. Es entstehen o-disubstituierte Benzolderivate (Methylen-bis-amine).

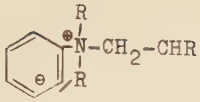
Tabelle I

Amin	Ylid-zerfall	Hofmann-Abbau	Stevens-umlagerg.	kation. (o-Alky
$N(CH_3)_3$	65 %	-	3 %	-
$N(C_2H_5)_3$	-	65 %	4 %	-
CH_3-N	39 %	-	-	-
$C_6H_5-CH_2-N(CH_3)_2$	41 %	-	21 %	-
$(C_6H_5-CH_2)_2NCH_3$	-	-	42 %	-
$(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$	37 %	-	-	31
$(C_2H_5)_2NCH_2N(C_2H_5)_2$	28 %	-	-	24
	19 %	-	-	32
	-	-	-	18

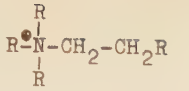
E. Die Analogie der Reaktionen von Ammoniumbetainen zu den Umsetzungen der quartären Ammoniumsalze mit Basen (s. Schema S. 23)

Die 4 verschiedenen Reaktionsarten der aus Dehydrobenzol und Aminen entstandenen Ammoniumbetaine finden ihre Parallelen in den Reaktionen quartärer Ammoniumsalze mit Basen: Sowohl Hofmann-Abbau (Weg 2) wie Stevens-Umlagerung (Weg 3) der Ammoniumsalze sind schon lange bekannt. Der Ylidzerfall (Weg 1) zu tertiärem Amin und Carben wurde wie auf S. 18 beschrieben an einem Ammoniumsalz aufgeklärt. Einen Fall des kationischen Abbaus (Weg 4) finden wir in der Methanolbildung aus Tetramethyl-ammoniumsalz und Alkali:

$$OH^{\ominus} + CH_3-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \longrightarrow HO-CH_3 + N(CH_3)_3$$



bzw.



+ $B^{\ominus}$

Ammoniumbetain

Ammoniumion + Base

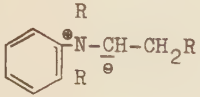
Ylidbildung

Weg 2

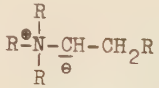
Hofmann-Abbau

Weg 4

Kationischer Zerfall



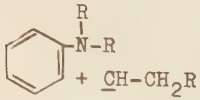
bzw.



Weg 1

Weg 3

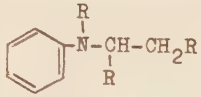
Ylidzerfall



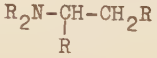
bzw.

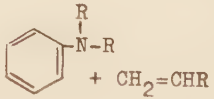
R_3N + $\underline{C}H-CH_2R$

Stevens-Umlagerung



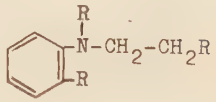
bzw.





bzw.

R_3N + CH_2=CHR



bzw.

$R_2N-CH_2-CH_2R$ + RB

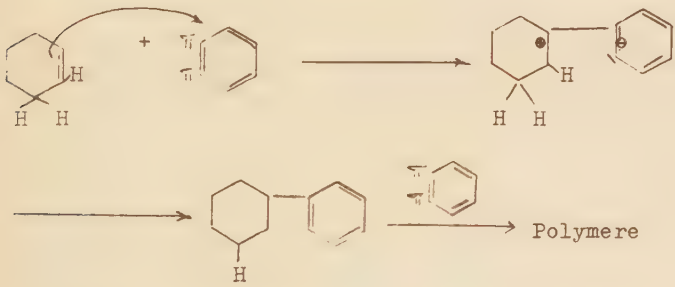
Der einzige Unterschied besteht darin, daß beim Ammoniumsalz eine Reaktion zwischen nucleophilem Agens und Ammoniumion vorliegt, während das Betain in einem Molekül sowohl Ammoniumstickstoff wie nucleophiles Zentrum vereinigt, und somit der erste Reaktionsschritt in jedem Falle eine Verschiebung im zwitterionischen Molekül ist.

II. Aufgabenstellung, Arbeitsweise und Nebenreaktionen

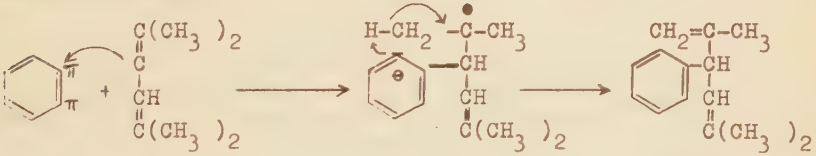
Das Ziel der vorliegenden experimentellen Arbeit war es, das Verhalten tertiärer Allylamine gegenüber Dehydrobenzol einerseits und quartärer Allylammoniumsalze gegenüber Basen andererseits zu untersuchen.

Sämtliche Umsetzungen mit Dehydrobenzol wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in absolutem Tetrahydrofuran ausgeführt. Als Quelle für das Dehydrobenzol diente o-Fluorphenylmagnesiumbromid, da dieses im Gegensatz zu o-Lithiumfluorbenzol noch bei der Temperatur des siedenden Tetrahydrofurans nach H. Hellmann und W. Unseld[24] für kurze Zeit beständig sein muß, sodaß ohne weitere experimentelle Vorkehrungen eine geringe Stationärkonzentration an Dehydrobenzol während der Umsetzung aufrecht erhalten wird. Auf diese Weise kann die Reaktion des Dehydrobenzols mit sich selbst weitgehend zurückgedrängt werden, und es bleibt für die Umsetzung mit dem Amin erhalten. Trotzdem entstanden bei allen Umsetzungen bemerkenswerte Mengen an undestillierbaren, harzigen Nebenprodukten, die nicht aus Polycarbenen bestehen konnten, weil - abegesehen von einem einzigen Falle - kein Hinweis auf einen Ylidzerfall gefunden wurde. Das Anfallen harziger Nebenprodukte wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß das Dehydrobenzol außer mit sich selbst auch mit Allylgruppen reagieren kann. Nach E.M. Arnett greift[25]

das $\overline{\pi}$-Elektronenpaar des Olefins in die Elektronenlücke des aufpolarisierten Dehydrobenzols und hinterläßt einen Carbenium-Kohlenstoff, dessen induktiver Einfluß auf das Nachbar-C-Atom die Abspaltung eines Protons von diesem und die Ausbildung einer neuen Doppelbindung bewirkt, während das Proton vom Elektronenpaar des Dehydrobenzols gebunden wird. So entsteht aus einem Olefin und Dehydrobenzol unter Wanderung der Doppelbindung wiederum ein ungesättigtes Alkylbenzol, das erneut mit Dehydrobenzol reagieren kann:



Nur in einem einzigen Falle konnte das Produkt aus Olefin und Dehydrobenzol nach dem ersten Schritt gefaßt werden, und zwar bei der Umsetzung von 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4) (XII):



(XII)

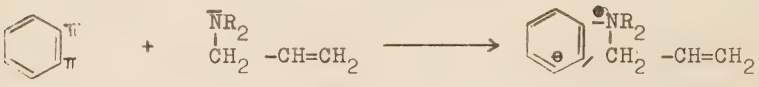
Die Umsetzungen der quartären Allyl-ammoniumsalze außer denjenigen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak wurden ebenfalls unter Stickstoff ausgeführt. Die Ausbeuten der Amine konnten gaschromatographisch bestimmt werden. Da es sich hierbei immer um ähnliche Gemische handelte, dürfte ein durch unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Aminkomponenten bedingter Fehler sich zwar bei den Ausbeuten der

einzelnen Versuche bemerkbar machen, beim Ausbeutevergleich jedoch müßte dieser Fehler entfallen, weil immer unter den gleichen Bedingungen chromatographiert wurde.

III. Die Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit tertiären Allylaminen

Wendet man die aus den erwähnten Umsetzungen tertiärer Amine gewonnenen Erkenntnisse auf diejenigen tertiärer Allylamine an, so ergibt sich folgendes:

Als erster Schritt der Reaktion wäre der Eingriff des freien Elektronenpaares am Aminstickstoff in den aromatischen Kern anzunehmen:



(XIII)

Danach müßte sich das entstandene Betain XIII in einer Weise stabilisieren, die den Eigenschaften der Allylgruppe und der anderen beiden Liganden am Stickstoff am weitesten entgegenkommt.

Eine o-Alkylierung am Benzolkern zu XIV wie im Falle der Methylen-bis-amine (S. 20) wäre vorstellbar, weil die Ablösung des Allylrestes durch die Mesomeriefähigkeit seines Kations unterstützt würde:

(XIV)

Jedoch könnte auch statt des ganzen Allylrestes nur ein Proton vom α-C-Atom der Allylgruppe an das Elektronenpaar des Betains wandern, wobei ein Ylid entstehen würde. Dieses könnte ähnlich wie bei bisher fast allen Umsetzungen tertiärer Amine mit Dehydrobenzol unter Abstoßung eines Restes - in diesem Falle formal des Vinylcarbens - dem Ylidzerfall (⟶ XVII) unterliegen. Für die Bildung des Ylids XVI aus dem Betain XV wäre die Beweglichkeit des Wasserstoffs am α-C-Atom der Allylgruppe sehr günstig, während für die Abspaltung

(XV) (XVI) (XVII)

des Restes in der Bildung von Stilben bei der Umsetzung von Dimethyl-benzylamin mit Dehydrobenzol eine Parallele gegeben wäre, zumal Benzyl- und Allylrest weitgehend in ihrer Reaktivität vergleichbar sind.

Endlich könnte sich der Ladungsausgleich des Ylids in bekannter Weise auch über eine Stevens-Umlagerung vollziehen, wobei dahingestellt bleiben muß, ob die Umlagerung von einem Alkylid (XIX) oder vom Allylid (XVIII) ausgeht:

Allylid (XVIII)

Alkylid (XIX) (XX)

Zwar würde die Beweglichkeit des Protons am Allylrest die Bildung des Allylids bevorzugen, doch die Wanderung eines Alkylrestes geschähe sicher nicht so leicht wie die des Allylrestes beim Alkylid.

A. Die Umsetzung des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Diäthyl-allyl-amin

Um unter den oben aufgezeigten Möglichkeiten der Reaktionsweise entscheiden zu können, wurde das Diäthyl-allyl-amin mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht, und zwar in der Weise, daß zuerst Magnesium auf o-Fluorbrombenzol zur Einwirkung kam. Sobald die Grignard-Verbindung zu entstehen begann, wurde das Diäthyl-allyl-amin in einem Schuß zugegeben. Die Umsetzung war so heftig, daß sie durch Kühlen gemäßigt werden mußte. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt.

Die Aufarbeitung des basischen Anteils ergab 18 % N-Aethyl-N-(α -äthyl-allyl)-anilin (XXIII) und überraschenderweise 53 % N-Aethyl-anilin. N,N-Diäthyl-anilin (XVII, R = C_2H_5), o-Allyl-N,N-diäthyl-anilin (XIV, R = C_2H_5) und N-Aethyl-N-(α -allyl-äthyl)-anilin (XX, R = CH_3) wurden nicht gefunden.

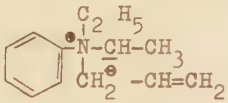
Daraus geht hervor, daß die Reaktion des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Diäthyl-allyl-amin in Analogie zur Umsetzung mit tertiären Benzylaminen über Betain und Ylid zum Stevens-Umlagerungsprodukt XXIII führt.

(XXI)

(XXII) (XXIII)

Zur Identifizierung wurde es in Tetrahydrofuran mit Raney-Nickel katalytisch zum N-Aethyl-N-(α -äthyl-propyl)-anilin hydriert, dessen schwer kristallisierendes Pikrat mit authentischem Material[26] gemischt ohne Depression schmolz.

Damit ist die Frage, ob sich aus dem Betain XXI das Allylid XXII oder das Aethylid XXIV bildet, zugunsten des ersteren entschieden, und gleichzeitig wird offenbar, daß

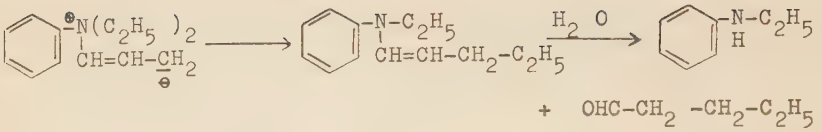


(XXIV)

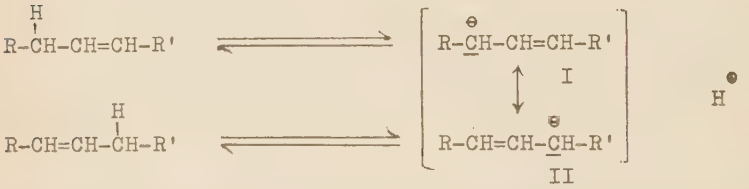
die CH-Acidität der α-Methylengruppe für den Reaktionsablauf eine größere Rolle spielt als die Ablösbarkeit eines Restes vom Ammoniumstickstoff.

Der Grund für die große Beweglichkeit des Wasserstoffs am α-C-Atom der Allylgruppe ist in der Mesomerie des Allylids zu suchen, und diese liefert auch den Schlüssel zum

Verständnis der Bildung von N-Aethyl-anilin. Die Aethylgruppe kann nämlich außer an das α -C-Atom der Allylgruppe auch in die γ -Stellung wandern: Dadurch wird ein Enamin gebildet, das bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in wässrigem Medium zum N-Aethyl-anilin und N-Valeraldehyd hydrolysiert wird. Tatsächlich ergab auch die Untersuchung des Neutralteils aus dem Reaktionsgemisch 33 % dieses Aldehyds.



Das hier vorliegende Beispiel der Mesomerie stellt einen Spezialfall der "Drei-Kohlenstoff-Tautomerie"[27] dar, wie sie die Allylgruppe oft aufweist:

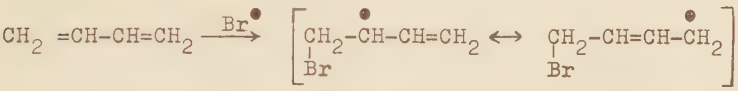


Sie wird dadurch hervorgerufen, "daß das nach Abspaltung des Protons zurückbleibende Carbeniat-Anion zwischen den beiden Strukturen I und II mesomer ist[28]. Während jedoch die Ablösung des Protons bei der Tautomerie grundsätzlich reversibel verläuft und folglich die Wiederanlagerung des Protons an beide Grenzstrukturen möglich ist, wird hier das sich lösende Proton irreversibel vom stark basischen Phenylat-Anion gebunden, sodaß der wandernde Aethylrest die Rolle des Protons bei der Wiederanlagerung übernehmen muß: Die Stevens-Umlagerung gehorcht dem Gesetz der "Drei-Kohlenstoff-Tautomerie".

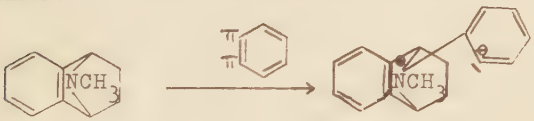
Mit gleichem Recht könnte diese Umlagerung auch eine "vinyloge Stevens-Umlagerung" genannt werden, denn das Vinylogieprinzip besteht in der Fortleitung von Effekten über eine oder mehrere konjugierte olefinische Doppelbindungen hinweg. Hier wird die negative Ladung des α-C-Atoms der Allylgruppe zum γ-C-Atom "fortgeleitet".

Scharf abzugrenzen davon ist die Allylumlagerung. Diese

verläuft über das Allylkation[29], wie am Beispiel der 1,4-Addition beim Butadien gezeigt sei:

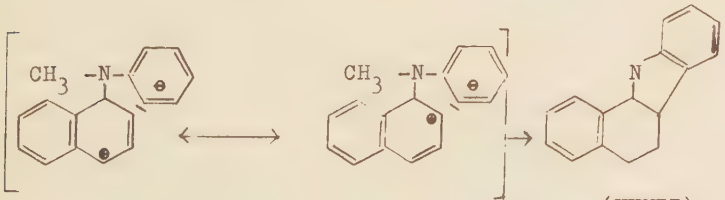


G. Wittig und W. Behnisch[30] hatten bei der Diensynthese mit Dehydrobenzol und N-Methylpyrrol das N-Methyl-1,4-dihydro-naphthalin-1,4-endamin (XXV) erhalten, das sofort mit Dehydrobenzol weiterreagiert hatte unter Bildung des Betains XXVI:



(XXV) (XXVI)

Diese Betainbildung stellt den ersten Schritt der Reaktion eines tertiären Allylamins mit dem aufpolarisierten Dehydrobenzol dar. Das Betain stabilisiert sich in diesem Falle jedoch über den kationischen Zerfall des Ammoniummions, dem sich eine Allylumlagerung und Ringschluß im Sinne einer o-Alkylierung zum N-Methyl-1,2-benzocarbazolin (XXVII) anschließen:

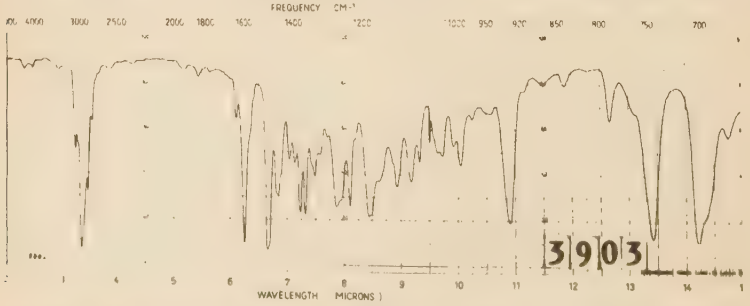


(XXVII)

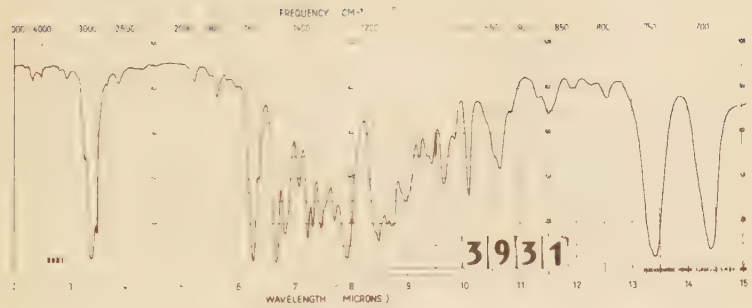
B. Die Umsetzung des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Diisopropyl-allyl-amin

Die bei der Umsetzung des Diäthyl-allyl-amins gesammelten Erfahrungen konnten ohne Einschränkung beim Diisopropyl-allyl-amin bestätigt werden. Die Reaktion lieferte als Bruchstücke aus dem Enamin-Zerfall N-Isopropyl-anilin (XVIII) zu 26 % und 2-Methyl-pentanal (XXIX) zu 14 %, während als Produkt der Stevens-Umlagerung das N-Isopropyl-N-(α -isopropyl-allyl)-anilin (XXX) in 28 proz. Ausbeute gefaßt werden konnte. Es siedet bei 125-127°/15 mm, liefert ein Pikrat vom Schmp. 113-116° und läßt sich - zwar nicht mit Raney-Nickel - jedoch leicht mit Platin katalytisch zum 4-Methyl-3-(N-phenyl-N-isopropyl)-aminopentan (XXXI) reduzieren, dessen Pikrat von 132-135° schmilzt. Die Identität des 2-Methyl-pentanals wurde durch den Mischschmelzpunkt des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons mit dem des authentischen Aldehyds bewiesen. Demnach erleidet der wandernde Isopropylrest keine Isomerisierung, und somit kann auch die Konstitution des Amins (XXXI) als gesichert betrachtet werden.

Der Vergleich der unten abgebildeten Spektren zeigt, daß bei der Hydrierung von XXX zu XXXI die Allylbande bei 6,1 μ ganz verschwindet. Weniger eindeutig ist die Veränderung des Spektrums bei 3,25 und 10,9 μ.

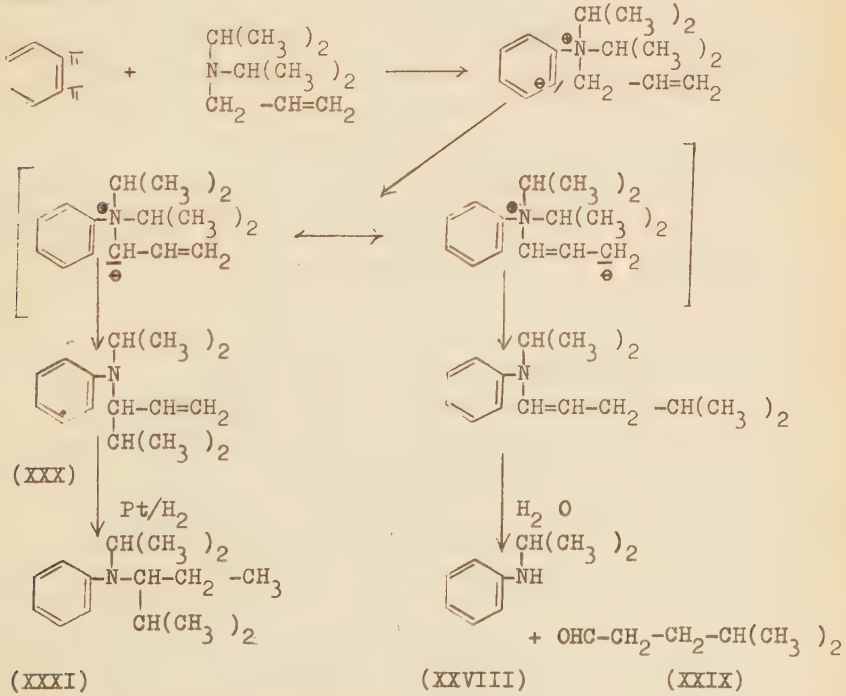


IR-Spektrum des N-Isopropyl-N-(α -isopropyl-allyl)-anilins (XXX)



IR-Spektrum des 4-Methyl-3-(N-Phenyl-N-isopropyl)-aminopentans (XXXI)

Der ganze Reaktionsverlauf stellt sich also folgendermaßen dar:



C. Die Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Di-n-propyl-allyl-amin und Di-n-butyl-allyl-amin

Werden als tertiäre Allylamine Di-n-propyl- bzw. Di-n-butyl-allyl-amin eingesetzt, so findet man weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse mit den vorstehend beschriebenen: Es werden 42 % N-Propyl- bzw. 48 % N-Butylanilin und 20 % n-Hexanal bzw. 43 % n-Heptanal gebildet.

Die α-Umlagerungsprodukte jedoch entstehen in so geringen Ausbeuten, daß nicht mehr ihre Isolierung, sondern lediglich ihr Nachweis gelang.

Die Destillation der getrockneten und vom Lösungsmittel befreiten basischen Anteile ergab in beiden Fällen eine Fraktion aus reinem sekundärem Amin. Danach folgte über einen weiten Temperaturbereich ein zweiter, mit nur wenig ungesättigtem Amin verunreinigter Anteil des sekundären Amins. Als letztes ging ein Gemisch beider Amine über, das auch durch wiederholte Destillation nicht von sekundärem Amin befreit werden konnte.

Die IR-Spektren dieser Gemische zeigten deutlich die NH-Bande bei 2,9 μ und die Allylbande bei 6,1 μ.

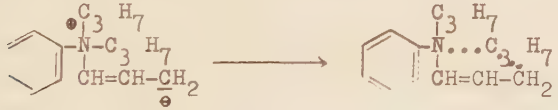
Der Versuch, die ungesättigtes Amin enthaltenden Anteile im Gaschromatographen zu trennen, gelang weder mit einer Carbowax- noch mit einer Silicon (6 ft) -Säule (Beckman). Im Falle der Propylamine ließ das Chromatogramm zwar deutlich den Peak des Propylanilins erkennen, doch war er am Ende durch das unmittelbar folgende tertiäre Amin "verschmiert". Immerhin gestattete es eine grobe Abschätzung der Anteile beider Amine.

Die genauere Ausbeutebestimmung wurde durch Hydrierung der Gemische vorgenommen. Aus der Wasserstoff-Aufnahme

ergab sich, daß die α-Umlagerung beim Di-n-propyl-allyl-amin zu 2 % und beim Di-n-butyl-allyl-amin zu 5 % stattgefunden hatte.

Die geringen Ausbeuten an α-Umlagerungsprodukt weisen darauf hin, daß längerkettige Substituenten am Stickstoff des Ylids die Umlagerung zum γ-C-Atom der Allylgruppe anscheinend noch stärker bevorzugen als kurzkettige.

Die Wanderung des Propyl- und Butylrestes geschieht eindeutig ohne Isomerisierung, wie das Fehlen einer Verzweigung bei den Aldehyden aus der Enaminspaltung beweist. Diese Tatsache spricht dafür, daß die Umlagerung nicht kationisch verläuft, vielmehr macht sie einen Fünfring als Zwischenzustand wahrscheinlich:



Bei kationischem Verlauf würde sicherlich teilweise Isomerisierung zum Isopropyl-Kation stattfinden und anstelle des n-Hexanals das 2-Methyl-pentanal auftreten.

D. <u>Die Umsetzung des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Dimethyl-allyl-amin</u>

Diese Umsetzung interessierte in besonderem Maße, weil von ihr eine Stütze der Hypothese über die Konkurrenz zwischen α- und γ-Umlagerung des entstehenden Ylids erwartet werden konnte. Wenn nämlich die Annahme zutrifft, daß langkettige Substituenten am Ammoniumstickstoff die Umlagerung zum γ-C-Atom der Allylgruppe bevorzugen, so müßte sich im

Falle des einfachsten Allylamins das Verhältnis der Aminausbeuten zugunsten des verzweigten tertiären Amins verschieben.

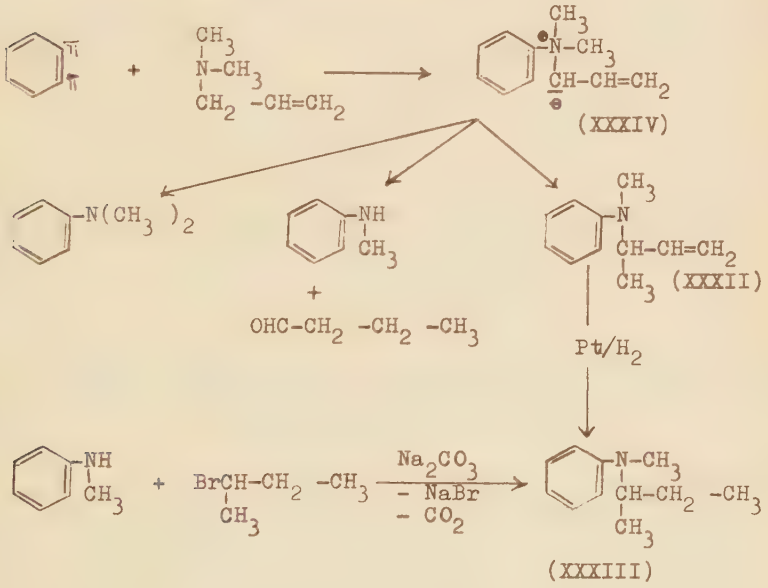
Dem schien jedoch das Ergebnis des Versuchs zunächst zu widersprechen. Bei der Destillation des Amingemisches ging der größere Teil schon im Siedebereich des N-Methylanilins über, und nur ein kleiner Teil folgte bei höherer Temperatur. Der Versuch, den niedrigsiedenden Anteil über sein Pikrat als N-Methyl-anilin auszuweisen, brachte den Hinweis, es müsse sich hierbei um ein Gemisch handeln. Unter dem Schmelzpunktsmikroskop waren deutlich zwei verschiedene Kristallformen zu erkennen. Das Pikratgemisch schmolz von 125-156°. Versuche, durch Umkristallisation das Gemisch in seine Komponenten zu zerlegen, schlugen fehl. Da das Pikrat des N-Methyl-anilins bei 132° schmilzt, mußte der andere Anteil am Pikratgemisch der höherschmelzende sein.

Das aus dem Gemisch bereitete p-Toluol-sulfonamid war einheitliches N-Methyl-N-phenyl-p-toluol-sulfonamid, wodurch sich das unbekannte Amin mit einiger Wahrscheinlichkeit als tertiäres zu erkennen gab.

Die Suche nach einem tertiären Amin mit ähnlichem Siedepunkt wie das N-Methyl-anilin (Sdp.:192°), das ein hochschmelzendes Pikrat bildet, führte zum N,N-Dimethyl-anilin (Sdp.: 193°, Schmp. des Pikrats: 163°).

Tatsächlich konnten im IR-Spektrum des Amingemisches durch Vergleich mit den Spektren der reinen Amine sämtliche Banden als zugehörig zu einem der beiden Amine erklärt werden. Die quantitative IR-Analyse wurde der Trennung der Amine nach Hinsberg vorgezogen, da sich die NH-Bande des Monomethylanilins bei 2,9 μ und die Bande des Dimethylanilins bei 10,6 μ dafür anboten. Es ergab sich, daß das Gemisch zu 47 Tln. aus Monomethyl- und zu 53 Tln. aus Dimethylanilin bestand. Die Ausbeute beider Amine belief sich auf je 18 %.

Das bei der Reaktion erwartete N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin (XXXII) wurde mit 15-proz. Ausbeute erhalten. Es siedet bei 106-110°/12 mm, bildet ein aus Aethanol nadelförmig kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 99-102° und läßt sich mit Platin sehr leicht zum N-Methyl-N-sek.butyl-anilin (XXXIII) hydrieren. Dieses wurde als Pikrolonat vom Schmp. 136-139° durch Mischprobe mit aus N-Methyl-anilin und sek. Butylbromid hergestelltem Material identifiziert. Pikrat, Hydrochlorid und Styphnat dieses Amins konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden.



Das Dimethylanilin verdankt seine Entstehung sicherlich der großen Haftfestigkeit der Methylgruppe am Stickstoff wie sie auch vom Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumsalze her bekannt ist. Die Methode der "erschöpfenden Methylierung" von Aminen zum Zwecke der Konstitutionsermittlung durch Abbau gründet sich ja gerade auf die große Haftfestigkeit der Methylgruppe am Stickstoff.

Die schwerere Ablösbarkeit der Methylgruppe vom Stickstoff läßt dem Ylid XXXIV Zeit, seine Stabilisierung ausser in der Umlagerungsreaktion auch noch im Abbau zu finden, während bei allen anderen Umsetzungen das Ylid durch die Umlagerung allein seine Stabilisierung erreichte.

Das Verhältnis der Ausbeuten an α- und γ-Umlagerungsprodukten war mit 15:18 viel größer als bei den langkettigen Homologen der tertiären Allylamine. Ob sich dabei sterische Einflüße bemerkbar machen, muß dahingestellt bleiben, denn in keinem der hier beschriebenen Fälle ließ das Stuart-Briegleb-Kalottenmodell eine deutliche gegenseitige Behinderung der Liganden am Stickstoff erkennen.

Der bei der Reaktion außerdem entstandene Butyraldehyd wurde aus der ätherischen Lösung des Neutralteils mit dem Lösungsmittel abdestilliert und durch Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Abdampfen des Lösungsmittels als Hydrazon isoliert und identifiziert. Die Ausbeute betrug 13 %.

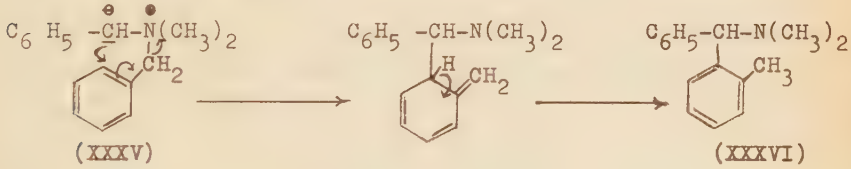
Tabelle II

Die Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit tertiären Allylaminen

tert.Allylamin	α-Umlagerg.	γ-Umlagerg.	Abbau	$\alpha:\gamma$
$(CH_3)_2N$-	15 %	18 %	18 %	1:1
$(C_2H_5)_2N$-	18 %	53 %	-	1:3
$(CH(CH_3)_2)_2N$-	28 %	26 %	-	1:1
$(n\text{-}C_3H_7)_2N$-	ca. 2 %	42 %	-	1:10
$(n\text{-}C_4H_9)_2N$-	ca. 5 %	48 %	-	1:10

E. "Vinyloge Stevens-Umlagerung" und Sommelet-Umlagerung
Ein Vergleich

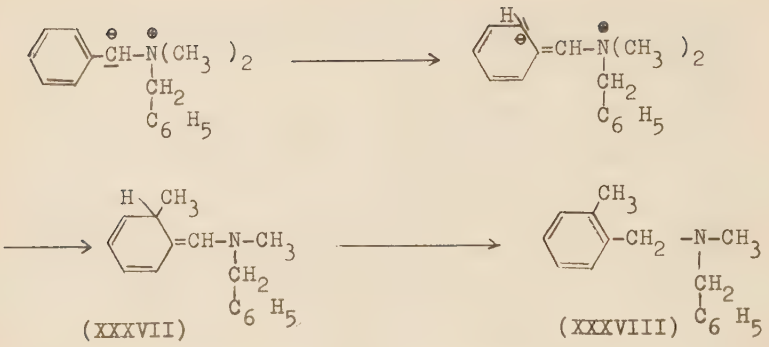
Eine Konkurrenzreaktion zur Stevens-Umlagerung ist die Sommelet-Umlagerung. Bei ihrem Ablauf stabilisiert sich das Ylid wahrscheinlich über einen intermediär auftretenden Fünfring, und diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß es sich bei der vorstehend beschriebenen γ-Umlagerung oder "vinylogen Stevens-Umlagerung" um eine Parallele zur Sommelet-Umlagerung handeln könnte.



(XXXV) (XXXVI)

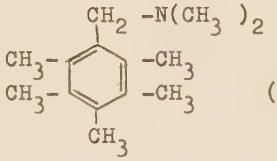
Bei der Sommelet-Umlagerung des Dimethyl-dibenzylids (XXXV) greift nach Auffassung von G. Wittig und Mitarbeitern[31] das freie Elektronenpaar den aromatischen Kern nucleophil an und bildet über einen Fünfring als Zwischenzustand das o-Methylenderivat. Durch Wanderung des Protons zur Methylengruppe wird das aromatische System wiederhergestellt, und es entsteht das o-Dimethylaminobenzyl-toluol (XXXVI).

Würde man die Reaktion parallel zur "vinylogen Stevens-Umlagerung" skizzieren, so müßte eine der Methylgruppen am Stickstoff in elektrophiler Substitutionsreaktion in den Kern wandern, aber es entstünde über das Produkt (XXXVII) schließlich das o-Methyl-benzyl-benzyl-methyl-amin (XXXVIII) und nicht XXXVI. Die Reaktion ließe sich zwar ebenso wie die Sommelet-Umlagerung durch erneute Methylierung zum quartären Salz, Ylidbildung und Umlagerung wiederholen, aber auch nur so oft, bis beide o- und die p-Stellung methyliert wären. Die m-Positionen blieben unbesetzt, während bei der



(XXXVII) (XXXVIII)

Sommelet-Umlagerung nach S.W. Kantor und C.R. Hauser [32] auch das Dimethylamino-hexamethylbenzol (XXXIX) gebildet wird.



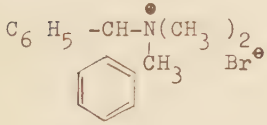
(XXXIX)

Somit haben "vinyloge Stevens-Umlagerung" und Sommelet-Umlagerung wahrscheinlich nur den intermediär auftretenden Fünfring als Zwischenzustand miteinander gemein, während der Mechanismus beider Reaktionen als verschieden angesehen werden muß. Da jedoch gerade die unterschiedliche Ringgröße des Zwischenzustands beim Ablauf der Stevens- und Sommelet-Umlagerung für deren Konkurrenz verantwortlich schien, wäre für die Konkurrenz zwischen Stevens- und "vinyloger Stevens-Umlagerung" weitgehende Analogie zu erwarten gewesen. Allerdings wurden in jüngster Zeit von W.Q. Beard und C.R.Hauser [33] an dem bisher für richtig angesehenen Mechanismus der Sommelet-Umlagerung Zweifel geäußert.

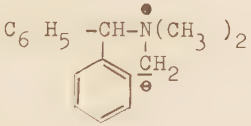
VI. Die Konkurrenz zwischen Sommelet- und Stevens-Umlagerung an quartären Salzen

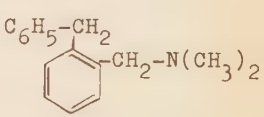
A. Der Einfluß der Reaktionstemperatur

Trimethyl-benzhydryl-ammoniumbromid (XL) unterliegt nach G. Wittig, R. Mangold und G. Felletschin[34] unter dem Einfluß von Phenyllithium bei Zimmertemperatur nicht nur der Stevens- sondern zu geringem Teil auch der Sommelet-Umlagerung zu o-Benzyl-benzyl-dimethyl-amin (XLI):



(XL)





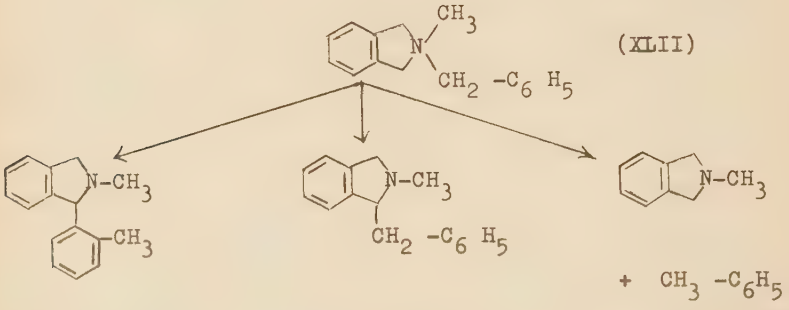
(XLI)

Ersetzt man Phenyllithium durch Natriumamid in flüssigem Ammoniak, so entsteht ausschließlich XLI in einer Ausbeute von 88 %[32]. Dimethyl-dibenzyl-ammoniumbromid unterliegt unter den selben Bedingungen zu 85 % der Sommelet-Umlagerung, während dasselbe Salz mit geschmolzenem Natriumamid bei 140-150° ausschließlich das Stevens-Umlagerungsprodukt liefert[35]. Einen ähnlichen Einfluß der Reaktionstemperatur ergaben Umlagerungsversuche am N-Methyl-N-benzyl-isoindoliniumbromid (XLII)[36], das bei tieferen Temperaturen nach Sommelet, bei höheren nach Stevens umlagert und gleichzeitig einer speziellen Art des Hofmann-Abbaus unterliegt. Die Ausbeuten an Abbauprodukt steigen mit der Temperatur auf Kosten der Ausbeute an Stevens-Produkt (Tabelle III).

Allerdings wurden bei diesen Versuchen verschiedene Basen und Lösungsmittel verwendet, sodaß die unterschiedlichen Ergebnisse nicht ohne weiteres allein der Reaktionstemperatur zugeschrieben werden können.

Tabelle III

Base Lösungsmittel	$NH_2^{\ominus}$ NH_3	$C_6H_5^{\ominus}$ Äther	$C_2H_5O^{\ominus}$ Aethanol	$C_6H_5^{\ominus}$ Butyläther	$OH^{\ominus}$ -
Temperatur	-33°	20-30°	78°	140°	180°
Sommelet-Uml.	87 %	69 %	-	-	-
Stevens-Uml.	-	-	44 %	41 %	33 %
Hofm.-Abbau	-	-	15 %	?	40 %



Sommelet-Umlagerg. Stevens-Umlagerg. Hofmann-Abbau

Die Autoren erklärten diesen Befund mit dem energetischen Vergleich der Zwischenzustände: Bei tiefen Temperaturen scheine der Fünfring der Sommelet-Umlagerung stabiler; Der Dreiring benötige zur Bildung mehr Energie und dies sei der Grund für die Umlagerung nach Stevens bei 78°, 140° und 180°, während gleichzeitig mit steigender Temperatur die Schwingungen im Molekül so stark würden, daß sich eine Benzylgruppe unter Mitnahme des verfügbaren Wasserstoffs abreißt.

Diese Betrachtungsweise ist jedoch nicht übertragbar auf andere Beispiele. Nicht nur läßt sich der Hofmann-Abbau an Salzen, die ein zum Stickstoff β-ständiges Wasserstoffatom

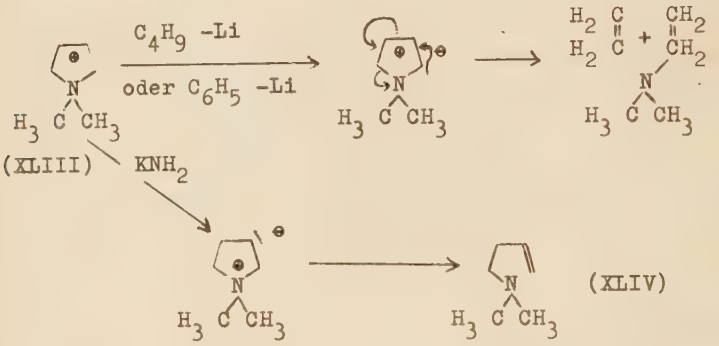
besitzen, noch bei -70° mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak vornehmen[37], sondern sogar die ausgesprochene Umkehrung des Temperatureinflusses auf die Konkurrenz zwischen Stevens- und Sommelet-Umlagerung wurde festgestellt. So berichteten kürzlich L.P.A. Fery und L. van Hove[38], daß Umlagerungsversuche am 1-Methyl-1-benzyl-piperidiniumbromid mit Natriumamid in siedendem Xylol neben dem Hofmann-Abbau eine Sommelet- aber keine Stevens-Umlagerung erbringen. In flüssigem Ammoniak lagert das Salz dagegen auch nach Stevens um. Aus diesem Beispiel geht hervor, daß eine energetische Betrachtung der Übergangszustände allein die Konkurrenz der beiden Umlagerungen nicht erklären kann.

B. Die Rolle der Base

Der die beiden Umlagerungen einleitende Schritt ist die Ablösung eines Protons durch ein nucleophiles Agens wie das Hydroxyl- oder Amidion, lithiumorganische Verbindungen und Alkoholate. Da die Ylidbildung also für beide Umlagerungen notwendig ist und mit der Ylidbildung die Base ihre Funktion erfüllt hat, dürfte für die Konkurrenz zwischen den Reaktionen nach Stevens und Sommelet keine Basenabhängigkeit festgestellt werden. Es sind auch bisher keine Beispiele bekannt, bei denen die Wahl verschiedener Basen bei sonst gleichen Bedingungen die Konkurrenz der Umlagerungen beeinflußt hätte.

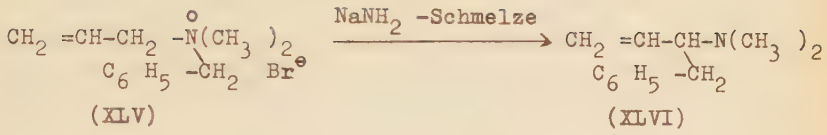
Anders steht es mit dem Hofmann-Abbau. G.Wittig und T.F. Burger[39] konnten zeigen, daß sich aus Piperidinium- und Pyrrolidiniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen das Ylid bildet, mit dem Amid- oder Hydroxylion als Base das Wasserstoffatom dagegen bevorzugt aus der β-Stellung abgelöst wird (vgl. auch[40]). In neuester Zeit wurde von G. Wittig und W. Tochtermann[41] das N,N-Dimethyl-pyrrolidiniumbromid (XLIII) einmal mit Kaliumamid und zum andern mit Butyllithium, außerdem von F. Weygand und H. Daniel[42] mit Phenyl-

lithium umgesetzt. Während mit den lithiumorganischen Verbindungen Ylidbildung und -zerfall eintrat, wurde das Salz mit Kaliumamid nach Hofmann zum 4-Dimethylamin-buten(1) (XLIV) abgebaut.



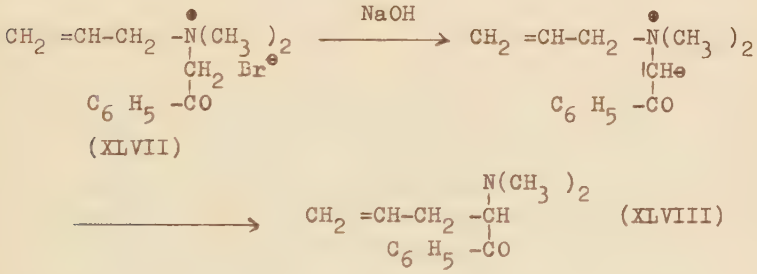
V. Die Umlagerungen quartärer Allylammoniumsalze

Die Arbeitskreise von T.S. Stevens, G. Wittig und C.R. Hauser hatten in ihren zahlreichen Versuchen an quartären Ammoniumsalzen als nucleophile Agenzien wäßriges Alkali, Alkoholat in Alkohol, organische Lithiumverbindungen in Äther oder Tetrahydrofuran und Alkaliamid in flüssigem Ammoniak, Äther, Toluol oder Xylol angewandt. Drei Beispiele von quartären Ammoniumsalzen, die einen Allyl-Liganden tragen, sind in der Vergangenheit schon Umlagerungsversuchen unterworfen worden, doch wurde in keinem Falle eine vinyloge Stevens-Umlagerung beobachtet und nur ein einziges Mal eine Umlagerung zum α-C-Atom der Allylgruppe: Das Dimethyl-benzyl-allyl-ammoniumbromid (XLV) lagert sich in der Natriumamid-Schmelze ausschließlich zum N,N-Dimethyl-N-(α-benzyl-allyl)-amin(XLVI) um[42]. Eine Wanderung der Benzylgruppe zum γ-C-Atom der Allylgruppe fand demnach nicht statt:



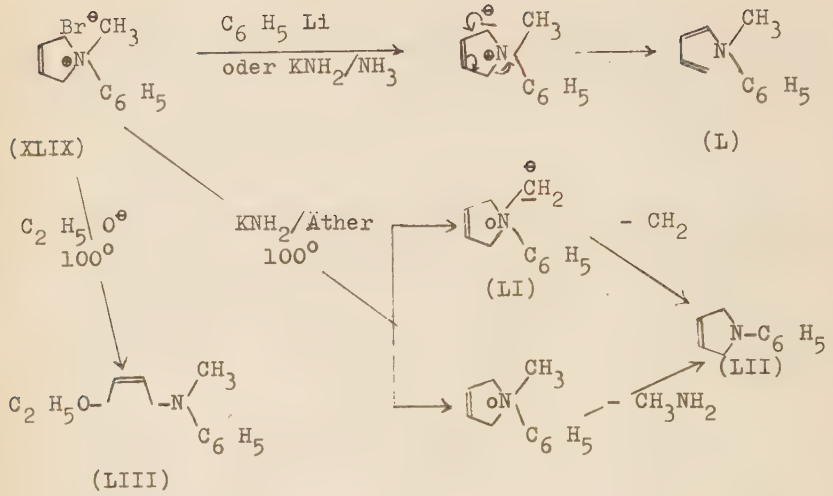
(XLV) (XLVI)

Beim Umlagerungsversuch am Dimethyl-phenacyl-allyl-ammoniumbromid (XLVII) mit siedender 2,5 n Natronlauge[43] bildete sich nicht das Allylid sondern das Phenacylid, denn das als Umlagerungsprodukt gefundene Amin hatte die Konstitution des ω-Allyl-ω-dimethylamino-acetophenons (XLVIII):



(XLVII) (XLVIII)

G. Wittig und H. Sommer[44] hatten eine Reihe von Umsetzungen des N-Methyl-N-phenyl-pyrroliniumsalzes (XLIX) mit verschiedenen Basen beschrieben. Eine Umlagerung jedoch konnten sie an diesem cyclischen Allyl-ammoniumsalz in keinem Falle feststellen. Vielmehr unterlag das mit Phenyllithium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak entstandene Allylid einer Ringsprengung unter gleichzeitiger Bildung des zweifach ungesättigten Amins L. Mit Kaliumamid in Äther bei 100° hingegen entstand N-Phenyl-pyrrolin (LII), was sowohl durch den Zerfall des Methylids LI als auch durch einen kationischen Zerfall des Ammoniumions gedeutet werden kann. Mit Aethylat schließlich bildet sich unter kationischer Sprengung des die Allylgruppierung tragenden Ringes am Stickstoff das 1-Aethoxy-4-methylanilino-buten-2 (LIII):



Da aus diesen Beispielen mit Sicherheit nichts über die beste Eignung einer bestimmten Base zu Umlagerungen an Allyl-ammoniumsalzen ersehen werden konnte, mußte als erstes eine Versuchsreihe unter Basenvariation unternommen werden. Als quartäres Allyl-ammoniumsalz wurde das Triäthyl-allyl-ammoniumbromid verwendet, um weitgehende Analogie zu den Umsetzungen der tertiären Amine mit Dehydrobenzol zu erreichen.

A. Die Umlagerungen des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids unter verschiedenen Bedingungen

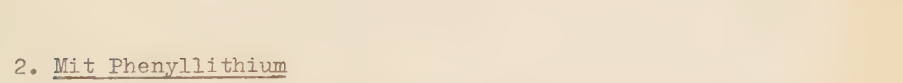
Das durch Vereinigen äquimolekularer Mengen von Triäthylamin und Allylbromid in absol. Benzol[45] mit 90-proz. Ausbeute leicht darstellbare, farblose Salz ist hygroskopisch und schmilzt bei 232° unter Zersetzung.

1. Mit Natriummethylat in Methanol

Während des Eintropfens einer methanolischen Lösung von Natriummethylat zu vorgelegtem Triäthyl-allyl-ammoniumbromid, ging dieses in Lösung, und gleichzeitig fiel ein

vom quartären Ammoniumsalz leicht zu unterscheidender Niederschlag aus. Außerdem wies stechender Amingeruch darauf hin, daß das Salz mit dem Methylat reagiert hatte. Die Aufarbeitung nach 16 stündigem Rühren erbrachte keinen Aldehyd. Natriummethylat scheint demnach für die gewünschten Umlagerungen bei Zimmertemperatur ungeeignet zu sein.

Der wirkliche Verlauf der Reaktion wurde nicht aufgeklärt. Es ist aber wahrscheinlich, daß es bei der niederen Temperatur mit Natriummethylat nicht zur Ylidbildung kommt, sondern daß das Ammoniumion dem kationischen Zerfall unterliegt. (Vgl. dazu die Bildung von Benzyl-methyl-äther aus Dimethyl-dibenzyl-ammoniumbromid und Natriummethylat[35]):



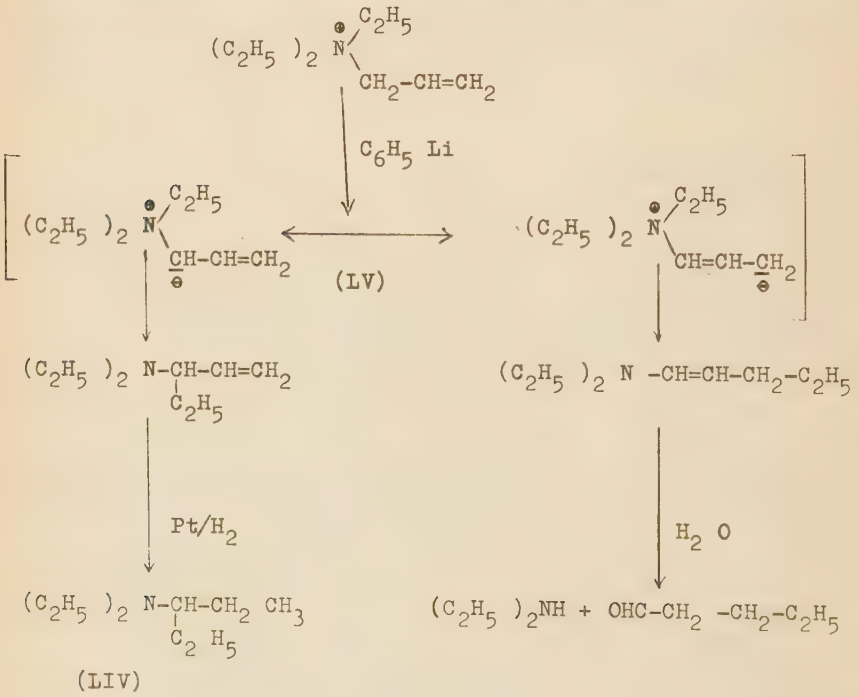
2. Mit Phenyllithium

Das gegenüber Natriummethylat stärker basische Phenyllithium wurde in ätherischer Lösung zu einer ätherischen Suspension des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids bei Zimmertemperatur zugetropft und das Gemisch noch 5 Stunden unter Stickstoff weitergerührt. Nach dem Abtrennen der basischen Anteile mit Salzsäure wurde die Lösung destilliert. Sie siedete, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, von 34-76°. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin schied das Destillat 3,7 g eines Hydrazons ab, das bei 97-98° schmolz und durch Mischschmelzpunkt als das Dinitrophenylhydrazon des Valeraldehyds identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug 14 % d.Th.

An basischen Anteilen wurde aus der Reaktion 0,55 g mit Triäthylamin verunreinigtes Diäthylamin erhalten und außerdem 2,6 g eines bei 37-40°/12 mm oder auch 72-74°/70 mm siedenden Amines erhalten.

Derselbe Versuch, in Tetrahydrofuran durchgeführt, ergab nach 5 stündigem Kochen und anschließendem 7 stündigem

Rühren bei Zimmertemperatur 2 % Valeraldehyd, 19 % Diäthylamin und 3,4 g hochsiedendes Amin, dessen IR-Spektrum deutlich seinen ungesättigten Charakter zu erkennen gibt. Nach der in 2 Stunden mit Platin in Eisessig vollständig verlaufenden Hydrierung, sind die der Allylgruppe zuzuschreibenden Banden verschwunden. Das so erhaltene gesättigte Amin siedet bei 139-140°, liefert ein Pikrat vom Schmp. 83-85°, dem laut Analyse die Summenformel $C_9H_{21}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ zukommt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 3-Diäthylaminopentans (LIV)[46] war ohne Depression. Die Ausbeuten betrugen beim Versuch in Äther 18 %, in Tetrahydrofuran 24 % d.Th.



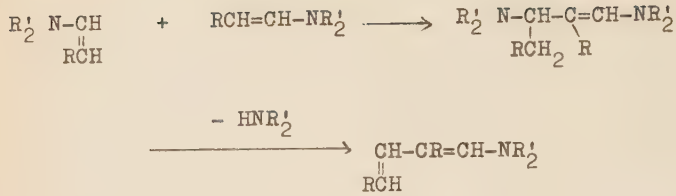
Somit ist der Beweis gelungen, daß sich auch quartäre Allyl-ammoniumsalze mit geeigneten Basen zum Allylid (LV) verändern lassen, und daß dessen Mesomerie die Wanderung

eines Restes vom Stickstoff zum α- und zum γ-C-Atom der Allylgruppe ermöglicht. Dies stellt die genaue Parallele zu den Umlagerungen der aus Dehydrobenzol und tertiärem Allylamin entstehenden Betaine dar, sodaß die Analogie der Reaktionsweise dieser Betaine zu den Reaktionen der quartären Ammoniumsalze nunmehr auch auf die "vinyloge Stevens-Umlagerung" ausgedehnt ist.

3. Mit Natriumamid in siedendem Xylol

Nicht nur Phenyllithium, sondern auch Natriumamid erwies sich als geeignet zur Umlagerung der Trialkyl-allyl-ammoniumsalze. Der Versuch wurde in der Weise durchgeführt, daß die Suspension des Ammoniumsalzes in Xylol unter Stickstoff zum Sieden gebracht und sodann das Natriumamid zugegeben wurde. Da bei der Reaktion Ammoniak entsteht, das im Stickstoffstrom entweicht, kann der Verlauf der Reaktion aus der Menge des entbundenen Ammoniaks ersehen werden. Nach 2 1/2 Stunden waren 89 % der theoretischen Menge an Ammoniak entwichen. Der Aldehyd wurde mit dem Lösungsmittel nach Abtrennen der basischen Anteile abdestilliert und die Ausbeute über das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt. Sie betrug 49 % d.Th., während Diäthylamin in 19- und das Stevens-Umlagerungsprodukt in 21-proz. Ausbeute gefaßt wurden.

Eigentlich müßte erwartet werden, daß die aus der Enaminhydrolyse stammenden Komponenten Aldehyd und sek. Amin in gleichen Ausbeuten anfallen, was jedoch in keinem der Experimente der Fall war. Verständlich wird diese Tatsache, wenn man die Fähigkeit der Enamine berücksichtigt, schon beim Aufbewahren, sehr viel schneller noch beim Erhitzen, sich selbst zu addieren. Nach C. Mannich und H. Kniss[47] lagern sich 2 Moleküle Enamin zu einem α,β-ungesättigten Diamin zusammen, das unter Abspaltung von sek. Amin in ein Dienamin übergeht:



Außerdem sind Enamine imstande, sek. Amin anzulagern, sodaß auch die Ausbeute an sek. Amin bei den unternommenen Versuchen kein genaues Maß für die Enaminbildung darstellt. Dies zeigte ein Versuch, bei dem Tripropyl-allyl-ammoniumbromid 7 Stunden lang mit Natriumamid in Xylol gekocht wurde. Es konnten nur noch 28 % Di-n-propylamin und 4 % Hexanal isoliert werden gegenüber 35 bis 38 % Di-n-propylamin und 32 % Hexanal bei nur 3 stündigem Erhitzen (s.S. 51)

In Tabelle IV sind die bei der Umsetzung von Triäthyl-allyl-ammoniumbromid mit verschiedenen Basen erreichten Ausbeuten an Stevens-Umlagerungsprodukt, Diäthylamin und Valeraldehyd zusammengefaßt. Der Berechnung des Ausbeuteverhältnisses der Umlagerungsprodukte wurde jeweils die Ausbeute des in größerer Menge gefaßten Bruchstückes aus dem Enaminzerfall zugrunde gelegt. Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis Stevens-Umlagerung : "vinyloger Stevens-Umlagerung" bei den Versuchen mit Phenyllithium 1:1, mit Natriumamid jedoch 1:2 beträgt. Ob dies dem Einfluß der Base oder der Temperatur zuzuschreiben ist, kann auf Grund allein dieser Versuche nicht entschieden werden. Diese Frage war Gegenstand einer anderen Versuchsreihe (S.54).

Tabelle IV

Base	Lösgsm.	Temp./Zeit	Stevens-Produkt	Diäthyl-amin	Valer-aldeh.	α:γ
CH_3 ONa	CH_3OH	25°/ 16 Std.	keine Ylidbildung			
C_6H_5 Li	Äther	25°/ 5 Std.	18 %	7 %	14 %	1:1
C_6H_5 Li	THF	64°/ 5 Std.+)	24 %	19 %	2 %	1:1
$NaNH_2$	Xylol	136°/2,5 Std.	21 %	19 %	49 %	1:2

+) anschließend noch 7 Std. bei 25° gerührt.

B. Die Umlagerungen verschiedener Trialkyl-allyl-ammoniumbromide mit Natriumamid in siedendem Xylol

Bei den Umsetzungen tertiärer Allylamine mit Dehydrobenzol war das $\alpha:\gamma$ -Verhältnis derjenigen Ammoniumbetaine, die längerkettige Liganden am Stickstoff trugen, sehr viel kleiner als bei den niederen Homologen (Tabelle II S.38). Um diese Beziehung zwischen Kettenlänge des wandernden Restes und $\alpha:\gamma$ -Verhältnis bei den Umlagerungen an quartären Allylammoniumsalzen nachzuprüfen, wurde das Tri-n-propyl- und das Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid mit Natriumamid in siedendem Xylol umgesetzt.

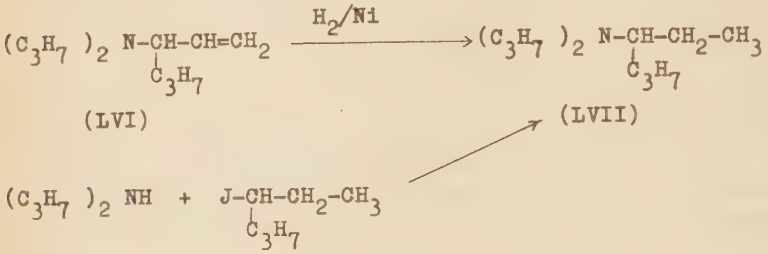
1. Die Umlagerung des Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromids

Die Darstellung des quartären Salzes gelingt in 42-proz. Ausbeute ganz analog der Darstellung des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids. Es kann aus Aceton umkristallisiert werden und schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Im Gegensatz zum Triäthyl-allyl-ammoniumbromid ist das farblose Salz nicht hygroskopisch.

Bei der Umsetzung mit Natriumamid in siedendem Xylol entweicht innerhalb 1 Stunde die Hälfte der berechneten Menge an Ammoniak. Dann läßt die Ammoniakentwicklung bald nach und hört nach etwa 3 Stunden mit einer Gesamtabscheidung von 70-85 % nahezu ganz auf.

Nach der Trennung der Reaktionsprodukte in neutrale und basische Anteile wurde mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin 32 % Hexanal gefunden. Die destillative Trennung der Amine in einen niedrig und einen höher siedenden Teil und anschliessende gaschromatographische Ausbeutebestimmung mit einer Silicon-Kolonne (Beckman 6 ft.) ergab aus beiden Fraktionen insgesamt 3 % Tri-n-propylamin, 35-38 % Di-n-propylamin und 13-16 % 3-Di-n-propylamino-hexen(1) (LVI), das ein Picrolonat vom Schmp. 160-161° bildet. Durch Hydrierung in Methanol

unter Raney-Nickel-Katalyse und Vergleich mit auf anderem Wege dargestelltem 3-Di-n-propylamino-hexan (LVII) wurde das Amin identifiziert. (IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt der Pikrate)



2. Die Umlagerung des Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromids

Die Darstellung des Salzes wurde in der üblichen Weise unternommen. Kurz nach der Vereinigung der Komponenten schied sich aus der benzolischen Lösung ein gelbliches Öl ab, das trotz vieler Versuche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Zwar kristallisierte das Öl bei mehrtägigem Stehen in der Tiefkühltruhe langsam durch, die Kristalle zerflossen aber sehr schnell beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Daß es sich bei diesem Öl um das gewünschte Bromid handeln muß, geht aus dem Ergebnis des Umlagerungsversuchs hervor und außerdem daraus, daß es in Wasser und Aethanol leicht, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther und Äther unlöslich ist, während das aus dem Bromid leicht herzustellende Tetraphenyloborat ein in Wasser unlösliches, farbloses Salz vom Schmp. 177-178° darstellt.

Das ölige Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid setzte sich mit Natriumamid sehr rasch um. Schon nach 1 Stunde waren 96 % der berechneten Menge an Ammoniak entwichen. Die Aufarbeitung in der schon geschilderten Weise lieferte 9-15 % Stevens-Umlagerungsprodukt, 6-9 % Tri-n-butylamin, 37-38 % Di-n-butylamin und 20 % Oenanthaldehyd.

Die Identifizierung des Stevens-Umlagerungsproduktes 3-Di-n-butylamino-hepten(1) gelang wiederum durch Hydrierung zum Heptanderivat, das aus Di-n-butylamin und 3-Brom-heptan unabhängig davon hergestellt wurde. Es lieferte jedoch selbst im analysenreinen Zustand keine festen Salze mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Borfluorwasserstoffsäure, Pikrinsäure, Styphninsäure, Picrolon- oder Hexachloroplatinwasserstoffsäure. Jedoch waren die IR-Spektren beider Proben identisch. Außerdem wurde der gaschromatographische Vergleich an einer Silicon- und AEB-Kolonne (Beckman) mit positivem Ergebnis durchgeführt.

Tabelle V

Die Umsetzungen von Trialkyl-allyl-ammoniumsalzen mit Natriumamid in siedendem Xylol

Allyl-ammonium-salz	Stevens-Produkt	tert. Amin	sek. Amin	Aldehyd	α:γ
Triäthyl-	21 %		19 %	49 %	1:2
Tri-n-propyl	16 %	3 %	38 %	32 %	1:2
Tri-n-butyl	15 %	9 %	38 %	20 %	1:2

Die Umlagerungen der Trialkyl-allyl-ammoniumbromide mit Natriumamid in siedendem Xylol liefern also im Gegensatz zu den aus Dehydrobenzol und tertiären Allylaminen entstehenden Ammoniumbetainen unabhängig von der Kettenlänge des wandernden Restes immer ein α:γ -Umlagerungsverhältnis von 1:2. Obwohl die Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle der aus den Ammoniumbetainen entstehenden Stevens-Produkte keine direkte sterische Hinderung erkennen lassen, scheint doch ein Phenylrest am Stickstoff die Wanderung eines langkettigen Restes zum weiter entfernten γ-C-Atom zu dirigieren.

Ob die in geringer Menge gefundenen Trialkylamine ihre Entstehung dem Zerfall des Ammoniumkations oder dem des Ylids verdanken, muß dahingestellt bleiben.

Bei keinem der Versuche konnte ein Amin gefunden werden, dessen Entstehung einem Hofmann-Abbau der Salze zuzuschreiben wäre. Somit bildet sich auch mit Natriumamid ausschließlich das Allylid. Dies ist umso erstaunlicher, als Amid- wie Hydroxylionen bei Ammoniumsalzen bevorzugt β-ständige Wasserstoffatome angreifen. Demnach scheint dies für die vorliegenden Fälle wegen der großen CH-Acidität der Allylgruppe (die eine direkte Folge der Mesomerie des Allylanions ist) nicht zuzutreffen.

C. Die Umlagerungen des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen

Eine dritte Versuchsreihe sollte dem Studium einer etwaigen Temperaturabhängigkeit der Konkurrenz zwischen Stevens- und "vinyloger Stevens-Umlagerung" dienen.

Versucht man Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid mit Natriumamid anstatt in siedendem Xylol bei Zimmertemperatur umzusetzen, so ergibt sich, daß selbst bei 18 stündigem Rühren noch keine bemerkenswerte Ammoniakentwicklung stattfindet. Da somit das System Natriumamid/Xylol - wahrscheinlich wegen der geringen Dielektrizitätskonstanten des Xylols - zu Versuchen bei tiefen Temperaturen nicht geeignet ist, mußte Ammoniak als Suspensionsionsmittel verwendet werden. Dies machte jedoch das Arbeiten mit Autoklaven bei höheren Temperaturen als -33° notwendig.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde bei allen Versuchen das Ammoniumsalz 15 Minuten der Einwirkung des Natriumamids überlassen, sodann das Natriumamid mit Ammonchlorid zersetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet.

1. Der Umlagerungsversuch bei -70°

Wird in die graue Suspension von Natriumamid in Ammoniak bei -70° Triäthyl-allyl-ammoniumbromid eingetragen, so färbt sich das Gemisch augenblicklich tiefrot. Die destillative Aufarbeitung und gaschromatographische Auswertung des in neutrale und basische Teile getrennten, ätherlöslichen Reaktionsgutes ergab jedoch als einziges Produkt nur Spuren von Triäthylamin.

Deshalb wurde in der wässrigen Lösung der abgetrennten anorganischen Salze nach dem Ausgangsmaterial gesucht. Dabei erwies sich als vorteilhafteste Methode, das Triäthyl-allyl-ammoniumion durch Kalignost als Tetraphenyloborat auszufällen, welches in reinem Zustand bei 275° unter Zersetzung schmilzt. Es konnte in 71 proz. Ausbeute gewonnen werden.

Die tiefrote Färbung des Reaktionsgemisches bei -70° läßt auf die Bildung eines Ylides mit großer Wahrscheinlichkeit schließen. Da jedoch das Ausgangsmaterial wieder isoliert werden konnte, ist bei solch tiefen Temperaturen das entstehende Ylid in flüssigem Ammoniak sicherlich beständig. Die Temperatur reicht weder für eine Umlagerung noch für den Zerfall des Ylides aus.

2. Die Umlagerung bei -33°

Wenn man bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks das Ammoniumsalz in die Natriumamid-Suspension einträgt, beobachtet man wiederum die tiefrote Farbe des Ylids und außerdem eine starke Zunahme des Ammoniak-Rückflusses, der nach ein paar Minuten nachläßt. Dabei wird das Gemisch dunkelbraun.

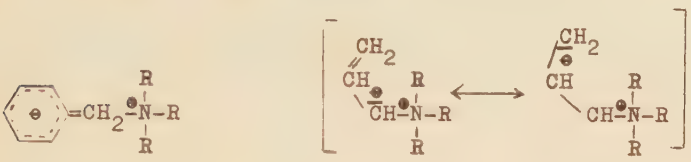
Die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten der ent-

standenen Amine beliefen sich auf 27,5 % 3-Diäthylamino-penten(1) (Stevens-Produkt), 7 % Diäthyl-allyl-amin, 1 % Triäthylamin und 29,5 % Diäthylamin. Der Valeraldehyd wurde aus der ätherischen Lösung zu 24 % über sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon isoliert.

Das Triäthyl-ammonium-allylid hatte also bei -33° zum weitaus größten Teil umgelagert und zwar zu etwa gleichen Teilen zum α- und zum γ-C-Atom der Allylgruppe. In wesentlich geringerem Maße war das Allylid zu den beiden anderen Aminen abgebaut worden. Produkte, die auf die etwaige Bildung eines Aethylids schließen lassen, wurden nicht gefunden.

Das Ergebnis dieses Versuchs läßt sich mit dem Befund der Umsetzungen von Benzyl-propyl-ammoniumsalzen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak[37] nur schwerlich in Einklang bringen. Dabei war nämlich neben der Sommelet-Umlagerung nach Hofmann-Abbau eingetreten. Dagegen konnte kein Produkt aus der Stevens-Umlagerung gefunden werden, obwohl doch im sicherlich leicht entstehenden Benzylid die Propylgruppe ebenso wie die Aethylgruppe die Wanderung vom Stickstoff- zum Kohlenstoff-Atom ausführen kann, wie die Versuche in siedendem Xylol zeigen. Wenn beim Vergleich der beiden Versuche der entscheidende Unterschied somit in der Anwesenheit eines Allyl- gegenüber der eines Benzylrestes besteht, so ist zu postulieren, daß die Stevens-Umlagerung im Allylid leichter als im Benzylid vonstatten geht, was freilich nichts über die Leichtigkeit der Benzylid- bzw. Allylidbildung aussagt. Möglicherweise liegt hier ein Fall unterschiedlicher "Anionen-Nucleophilie"[48] vor: Beim Benzylid besteht die Möglichkeit der "Ladungsverschmierung" über den ganzen Benzolkern, während im Allylid ein Stickstoff-Ligand durch das strenger lokalisierte Elektronenpaar stärker angezogen wird. Außerdem könnte auch die Tatsache von Einfluß sein, daß sich die negative Ladung des Allylids in seinen beiden mesomeren

Grenzformeln immer im nächsten Bereich des zur Wanderung veranlaßten Restes befindet:



Die Ausbeuten an Stevens-Produkt und sekundärem Amin verhalten sich wie 1:1. Versuche bei höherer Temperatur sollten nun eine etwaige Temperatur-Abhängigkeit dieses Verhältnisses erbringen.

3. Die Umlagerung bei 0°

Da flüssiges Ammoniak bei 0° einen Dampfdruck von etwa 4 atm. besitzt, konnte dieser Versuch in einer Druckflasche aus Jenaer Glas mit Leichtmetallverschraubung durchgeführt werden. Bei Vereinigung der Reaktionspartner im verschlossenen Gefäß bei 0° färbte sich das Gemisch sofort rotviolett. Nach einer Viertelstunde wurde das Natriumamid zersetzt und der Ansatz aufgearbeitet. Die Ausbeuten waren 18 % Stevens-Produkt, 39 % Diäthylamin und entsprechend 41 % Valeraldehyd. Daneben zeigte das Gaschromatogramm noch Spuren von Triäthylamin und etwa 3 % Diäthyl-allyl-amin an.

Das $\alpha:\gamma$ -Verhältnis war also bei 0° auf 1:2 abgesunken; Temperatursteigerung bewirkt folglich eine Begünstigung der Umlagerung über einen fünfgliedrigen Zwischenzustand, was im Gegensatz zu den meisten der Konkurrenzversuche zwischen Stevens- und Sommelet-Umlagerung steht. Wenn, wie bisher angenommen wurde, die Konkurrenz zwischen Stevens- und Sommelet-Umlagerung auf dem geringeren Energiebedarf des Fünfringes gegenüber dem des Dreirings bestünde, müßte die "vinyloge Stevens-Umlagerung" bei tiefen Temperaturen gegen-

über der Stevens-Umlagerung bevorzugt sein. Da dies nicht der Fall ist, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die in den meisten Fällen aufgefundene Temperaturabhängigkeit der Stevens-Sommelet-Konkurrenz nicht allein die Folge des unterschiedlichen Energiebedarfs der im Zwischenzustand auftretenden Ringe ist.

4. Die Umlagerung bei 65°

Bei 65° besitzt das flüssige Ammoniak einen Dampfdruck von annähernd 30 atm., sodaß zum Umlagerungsversuch des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids bei dieser Temperatur ein VA-Stahl-Autoklav verwendet werden mußte. Der mit dem festen, pulverisierten Natriumamid beschickte und auf 57° vorgeheizte Autoklav erwärmte sich beim Eindrücken der ammoniakalischen Salzlösung rasch auf 65°. Nach viertelstündigem Schütteln wurde über Nacht auf Zimmertemperatur und anschließend im Trockeneis-Kühlbad abgekühlt, geöffnet und der Inhalt wie bei den anderen Versuchen aufgearbeitet.

Es zeigte sich, daß die Ausbeute an Stevens-Umlagerungsprodukt auf 2 % zurückgegangen, während Diäthylamin in 49-proz. Ausbeute entstanden war. Neben Spuren von Diäthyl-allylamin wurden im Gaschromatogramm noch 16 % Triäthylamin festgestellt. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin konnten 5,08 g eines Hydrazongemisches gewonnen werden, dessen papierchromatographische Analyse zeigte, daß neben Valeraldehyd auch noch ein anderer Aldehyd in beträchtlicher Menge entstanden war. Das $\alpha:\gamma$ -Verhältnis der Amine lag somit unter 1:10, während die Ausbeute an Valeraldehyd sicherlich durch die bei der hohen Temperatur und der langen Abkühlungsdauer begünstigte Selbstaddition des aus der γ-Umlagerung entstandenen Enamins verschlechtert wurde. Bemerkenswert ist außerdem das Unterbleiben eines Hofmann-Abbaus bei dieser Temperatur, jedoch leicht verständlich der gegenüber tieferen Temperaturen etwas bevorzugte Ylidzerfall zum Triäthylamin.

Die Umlagerungsversuche des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen ergaben somit ein stetiges Ansteigen der γ-Umlagerung mit der Temperatur auf Kosten der Stevens-Umlagerung. Der Hofmann-Abbau trat in allen Fällen nur geringfügig auf, der Ylidzerfall scheint dafür bei höheren Temperaturen etwas begünstigt zu sein (Tabelle VI)

Tabelle VI

Umsetzungen des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak

Temp.	3-Diäthylamino-penten(1)	Triäthylamin	Diäthylallylamin	Diäthylamin	Valeraldehyd	α:γ
-70°	71 % Ammoniumsalz wiedergewonnen					
-33°	28 %	1 %	7 %	30 %	24 %	1:1
0°	18 %		3 %	39 %	41 %	1:2
+65°	2 %	16 %		49 %	Gemisch	1:25

VI. Zusammenfassung

1. Nach Einwirkung von tertiären Allylaminen auf o-Fluorphenylmagnesiumbromid als Dehydrobenzol-Quelle stabilisieren sich die intermediär auftretenden, nicht faßbaren Zwitterionen durch Wanderung einer Alkylgruppe vom Ammoniumstickstoff zum α- oder γ-C-Atom der Allylgruppe. Während die Verschiebung zum α-C-Atom der Allylgruppe streng im Sinne einer Stevens-Umlagerung geschieht, kann diejenige zum γ-C-Atom als eine der "Drei-Kohlenstoff-Tautomerie" gehorchende oder auch als "vinyloge Stevens-Umlagerung" beschrieben

werden, dagegen nicht als eine Parallele zur Sommelet-Umlagerung. Bei der "vinylogen Stevens-Umlagerung" entstehen Enamine, die zu Aldehyd und sekundärem Amin hydrolysiert werden.

2. Beide Umlagerungen werden auch bei den Umsetzungen von quartären Allylammoniumsalzen mit Phenyllithium oder Natriumamid in siedendem Xylol und flüssigem Ammoniak gefunden.

3. Eine Ausnahme bildet das Ylid aus Dimethyl-allyl-amin und Dehydrobenzol, das außer den beiden Umlagerungsreaktionen auch einem Abbau zum N,N-Dimethyl-anilin unterliegt.

4. Der Hofmann-Abbau unterbleibt sogar bei den Umsetzungen quartärer Ammoniumsalze mit Natriumamid in siedendem Xylol, obwohl β-ständige Wasserstoffatome vorhanden sind.

5. Der Ausbeutevergleich der α- und γ-Umlagerungsprodukte aus den Dehydrobenzolreaktionen ergibt, daß längerkettige Substituenten die γ-Umlagerung bevorzugen; bei den quartären Ammoniumsalzen dagegen wurde keine Abhängigkeit des $\alpha:\gamma$-Verhältnisses von der Länge der Liganden festgestellt.

6. Bei der Umlagerung des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids durch Natriumamid in flüssigem Ammoniak nimmt das $\alpha:\gamma$-Verhältnis mit steigender Temperatur ab. Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen bei Beispielen der Stevens- und Sommelet-Umlagerung bewirkt die Temperatursteigerung eine Begünstigung der "vinylogen Stevens-Umlagerung" über einen fünfgliedrigen ringförmigen Zwischenzustand. Dies läßt den Schluß zu, daß die Temperaturabhängigkeit der Konkurrenz zwischen Stevens- und Sommelet-Umlagerung nicht allein die Folge des unterschiedlichen Energiebedarfs der im Zwischenzustand auftretenden Ringe ist.

Experimentellen Teil

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Umsetzungen, außer denen in flüssigem Ammoniak, wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt, der über BTS-Katalysator der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom Sauerstoff befreit worden war.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

I. Die Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit tertiären Allylaminen

A. Die Umsetzung mit Diäthyl-allyl-amin

1. Durchführung des Versuchs

In einen mit Stickstoff gefüllten Vierhalskolben, der mit 2 Tropftrichtern, Rückflußkühler und Rührer versehen war, wurden 3,0 g (0,125 g-Atom) Magnesiumspäne und 60 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben und sodann 17,5 g (0,1 Mol) o-Fluor-brombenzol in 20 ml absol. Tetrahydrofuran zulaufen gelassen. Nach 3-4 Minuten kam die Reaktion unter Erwärmung in Gang. Durch sofortiges Zufügen von 11,3 g (0,1 Mol) über Natrium getrocknetem Diäthyl-allyl-amin (Sdp.: 108-111°) in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurde die Reaktion so heftig, daß zeitweilig gekühlt werden mußte. Nach etwa 10 Minuten klang die Reaktion ab; halbstdg. Kochen am Rückfluß führte sie zu Ende. Aus der rostbraunen Lösung schied sich beim Erkalten Magnesiumbromfluorid in farblosen Kristallen ab.

Das Gemisch wurde im Scheidetrichter durch Zufügen von 200 ml Wasser und 100 ml Äther getrennt. Die wässrige Phase konnte nach dreimaligem Ausschütteln mit je 50 ml Äther verworfen werden. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit 3 mal 50 ml 2n HCl von den Aminen befreit, diese mit Kaliumcarbonat und Kalilauge ausgeschieden und abgetrennt. Die Lauge schüttelte man mit 2 mal 50 ml Äther. Die Destil-

lation der vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten und vom Lösungsmittel befreiten basischen Tle. ergab bei 12 Torr

87- 92° 4,85 g N-Aethyl-anilin
92-117° 3,0 g einer Mittelfraktion
und 117-120° 2,0 g N-Aethyl-N-(α -äthyl-allyl)-anilin.

Durch Zugabe von ca. 2 g α-Naphthyl-isocyanat zur Mittelfraktion und erneute Destillation konnten von 116-125°/12 mm noch 1,5 g reines tert. Amin erhalten werden. Ausbeute insgesamt: 6,35 g (53 % d. Th.) N-Aethyl-anilin und 3,5 g (18 % d.Th.) N-Aethyl-N-(α -äthyl-allyl)-anilin. Die Substanz stellt ein farbloses Öl von schwachem Geruch dar und bildet ein Pikrat vom Schmp. 112-112,5°.

4.432 mg Subst.: 8.83 mg CO_2 , 2.07 mg H_2O.
5.023 mg Subst.: 0.588 ccm N_2 (25/755)

$C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (418.4)

Ber.: C 54.54 H 5.30 N 13.39
Gef.: C 54.37 H 5.23 N 13.32

Der von den Aminen befreite Ätherextrakt wurde mit Wasser und einer gesätt. Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen, getrocknet und der darin enthaltene Valeraldehyd mit dem Äther abdestilliert. Aus dem Destillat kristallisierten nach Zugabe eines Überschusses von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung und langsamem Verdunstenlassen des Äthers an der Luft 8,7 g(33 % d.Th.) Valeraldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon in langen, goldgelben Nadeln aus. Eine Probe wurde aus Aethanol umkristallisiert und durch Mischschmelzpunkt identifiziert

2. Hydrierung des N-Aethyl-N-(α -äthyl-allyl)-anilins

2,0 g (0,105 Mol) N-Aethyl-N-(α -äthyl-allyl)-anilin wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 200 mg Raney-Nickel in der Schüttelapparatur bei Atmosphärendruck hydriert.

Nach 30 Min. waren 255 ml (0,016 Mol) Wasserstoff aufgenommen. Abfiltriert vom Katalysator und vom Lösungsmittel befreit, wurde das Produkt einer Destillation unterworfen. Ausbeute: 1,5 g (75 % d.Th.) N-Aethyl-N-(α -äthyl-propyl-anilin. Farbloses Öl vom Sdp.$_{15}$: 115-117°. Pikrat Schmp.: 90-92°, identisch mit auf anderem Wege hergestelltem Produkt[26] (Mischprobe).

B. Die Umsetzung mit Diisopropyl-allyl-amin

1. Durchführung des Versuchs

3,0 g (0,125 g-Atom) Magnesium, 17,5 g (0,1 Mol) o-Fluorbrombenzol und 14,1 g (0,1 Mol) über Natrium getrocknetes Diisopropyl-allyl-amin (Sdp.: 145-146,5°) wurden wie unter A. beschrieben in 100 ml absol. Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Reaktion war sehr heftig und mußte durch Wasserkühlung gemäßigt werden. Nach 1 stdg. Kochen war die Lösung von dunkler, rotbrauner Färbung und schied beim Abkühlen Magnesiumbromfluorid aus.

Das erkaltete Gemisch wurde mit 100 ml und dann noch einmal mit 50 ml einer gesätt. Ammonchloridlösung ausgeschüttelt, welche Magnesiumsalze löst, ohne sich mit Tetrahydrofuran zu mischen. Durch Verdünnen der organischen Phase mit 200 ml Äther und Ausschütteln mit 2n HCl (3 mal 50 ml) konnten die Amine abgeschieden werden. Die Salzsäure wurde zuerst mit Kaliumcarbonat abgestumpft. Danach konnten mit Kalilauge die Amine abgetrennt werden, die nach Vereinigung mit den Ätherextrakten (2 mal 50 ml) der Kalilauge vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und vom Äther i. Vak. befreit wurden. Die Destillation lieferte zwei Fraktionen:

Sdp.$_{15}$: 93-103° 3,5 g N-Isopropyl-anilin (26 % d.Th.)

Sdp.$_{15}$: 125-127° 6,0 g N-Isopropyl-N-(α -isopropyl-allyl)-anilin (28 % d.Th.)

Das Isopropylanilin wurde durch den Mischschmp. der Hydrochloride (Schmp.: 175-177°, farblose Nadeln aus Aceton) identifiziert. Das hochsiedende zweite Amin bildet ein in Rhomben aus Aethanol kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 113-116°.

4.375 mg Subst.: 9.04 mg CO_2, 2.15 mg H_2O.
4.455 mg Subst.: 0.495 ccm N_2 (27/755)

$C_{15}H_{23}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (446.4)

Ber.: C 56.49 H 5.87 N 12.55
Gef.: C 56.39 H 5.50 N 12.56

Die nach der Abtrennung der Amine verbliebene äther. Lösung der neutralen Reaktionsprodukte wurde mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen, nach Trocknen über Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Von 122-126° ging 2-Methyl-valeraldehyd über. Ausbeute: 1,4 g (14 % d.Th.). Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 92-94° (gelbe Nadeln aus Petroläther, 60-80°).

4.261 mg Subst.: 8.06 mg CO_2, 2.10 mg H_2O.
5.315 mg Subst.: 0.933 ccm N_2 (27/755)

$C_{12}H_{16}N_4O_4$ (280.3)

Ber.: C 51.42 H 5.75 N 19.99
Gef.: C 51.62 H 5.51 N 19.84

Der Mischschmp. mit authent. Material war ohne Depression.

2. Hydrierung von N-Isopropyl-N-(α -isopropyl-allyl)-anilin

1,50 g (6,9 mMol) N-Isopropyl-N-(α -isopropyl-allyl)-anilin wurden in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 50 mg Platinoxyd kam die Hydrierung in einer Schüttelapparatur sogleich in Gang und war nach 4 Stdn. mit einer Wasserstoff-Aufnahme von 138 ml nahezu vollendet. Die Hydrierung gelangte über Nacht nach Aufnahme von weiteren

40 ml Wasserstoff zum Stillstand. Wasserstoff-Aufnahme insgesamt: 178 ml (8,0 mMol). Das Amin wurde vom Katalysator und vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Sdp.$_{15}$: 122-132°. Ausbeute: 1,0 g (66 % d.Th.). Sein Pikrat (Prismen aus Aethanol) schmilzt von 132-135°.

4.378 mg Subst.: 9.03 mg CO_2, 2.49 mg H_2O.
4.231 mg Subst.: 0.472 ccm N_2 (24/757)

$C_{15}H_{25}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (448.2)

Ber.: C 56.24 H 6.29 N 12.49
Gef.: C 56.29 H 6.36 N 12.72

C. Die Umsetzung mit Di-n-propyl-allyl-amin

Auf beschriebene Weise gelangten in 50 ml Tetrahydrofuran zur Umsetzung:

0,62 g (0,025 g-Atom) Magnesiumspäne
3,5 g (0,02 Mol) o-Fluor-brombenzol und
2,8 g (0,02 Mol) Di-n-propyl-allyl-amin (Sdp.: 146-149°)

Dem nach 1 stdgm. Erhitzen erkalteten Gemisch wurden 50 ml Wasser und 30 ml Äther zugefügt. Nachdem sich das zuerst ausgefallene Magnesiumhydroxyd gelöst hatte, konnte die äther. Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die wässr. Phase noch 2 mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt werden. Viermaliges Extrahieren mit 20 ml 2n HCl trennte die Amine von dem die Neutralteile enthaltenden Äther, der mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und zur Aufarbeitung über Natriumsulfat getrocknet wurde.

Beim Alkalisieren der salzsauren Aminlösung mit Kaliumcarbonat und einigen Tropfen Kalilauge schieden sich die Amine ab, zu deren restloser Entfernung die Lauge zweimal mit 10 ml Äther geschüttelt wurde. Die fraktionierte De-

stillation der mit dem Äther vereinigten und über Natriumsulfat getrockneten Amine lieferte nach Verjagen des Lösungsmittels folgende Fraktionen:

$Sdp._{17}$: 113-119°: 0,7 g
$Sdp._{17}$: 120-138°: 0,5 g
$Sdp._{17}$: 141-147°: 0,6 g

Die 1. Fraktion bestand aus N-Propyl-anilin, das über sein IR-Spektrum und als Hydrochlorid vom Schmp. 140-142° durch Mischschmp. identifiziert wurde. Das gleiche galt für die 2. Fraktion. (Der große Siedebereich hatte seine Ursache in der Anwesenheit harziger Nebenprodukte, die eine starke Überhitzung des Kölbchens an der Mikrodestillationsapparatur notwendig machte.) Somit war die Ausbeute an N-Propyl-anilin 1,2 g (42,5 % d.Th.).

Im IR-Spektrum der 3. Fraktion konnte sowohl die NH-Bande des N-Propyl-anilins als auch die Allylbande bei 6,1 μ deutlich erkannt werden. Deshalb wurden zur ungefähren Ausbeutebestimmung 0,15 g der 3. Fraktion in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 40 mg Platinoxyd katalytisch in der Schüttelapparatur hydriert. Nach 10 Min. setzte die Hydrierung ein, um nach einer Wasserstoff-Aufnahme von 38 ml 20 Min. später abzubrechen. Nach Abzug der für die Reduktion des Platinoxyds nötigen Menge Wasserstoff (0,72 mMol = 16 ml) errechnet sich die Ausbeute an N-Propyl-N-(α -propyl-allyl)-anilin zu 0,4 mMol (2 % d.Th.).

Die äther. Lösung der neutralen Reaktionsprodukte wurde destilliert. Bis 125° ging der mit wenig Aldehyd verunreinigte Äther über. Von 125-130° folgten 0,3 g n-Hexanal. Durch Zufügen von 10 ml 0,28 n 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zum Vorlauf und anschließendes Abdampfen des Äthers wurden 0,3 g des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons, entsprechend 0,1 g n-Hexanal, gewonnen. Ausbeute insgesamt: 0,4 g (20 % d.Th.). Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 100-102° und zeigte mit authent. Material gemischt keine Depression. Die IR-Spektren waren identisch.

D. Die Umsetzung mit Di-n-butyl-allyl-amin

Wie unter A. beschrieben wurden
3,0 g (0,125 g-Atom) Magnesiumspäne,
17,5 g (0,1 Mol) o-Fluor-brombenzol und
16,9 g (0,1 Mol) Di-n-butyl-allyl-amin
(Sdp.: 185-187,5°)
in 100 ml absol. Tetrahydrofuran umgesetzt und die neutralen und basischen Anteile getrennt. Die Destillation der in Äther gelösten Neutralteile ergab 4,3 g Oenanthaldehyd (Sdp.: 153-156°), während aus dem Äther-Vorlauf, wie vorstehend angegeben, noch 1,6 g des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons, entsprechend 0,6 g Oenanthaldehyd, gewonnen werden konnten. Ausbeute insgesamt: 4,9 g (43 % d.Th.).

Die destillative Trennung der basischen Reaktionsprodukte ergab folgende Fraktionen:

$Sdp._{12}$: 74-114°: 1,4 g Vorlauf
$Sdp._{12}$: 114-119°: 7,1 g
$Sdp._{12}$: 120-157°: 1,4 g
$Sdp._{12}$: 158-160°: 1,0 g

Die von 114-119°/12 mm siedende Fraktion bestand aus N-Butyl-anilin (Ausbeute: 48 % d.Th.), das durch Mischschmp. der Hydrochloride identifiziert wurde. Die beiden letzten Fraktionen waren Gemische aus N-Butyl-anilin und N-Butyl-N-(α -butyl-allyl)-anilin, die zur Bestimmung des Gehalts an ungesättigter Verbindung in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 80 mg Platinoxyd in der Schüttelapparatur der katalytischen Hydrierung unterworfen wurden. Nach 1 Stde. war die Hydrierung nach Aufnahme von 150 ml Wasserstoff zu Ende. Vom Katalysator wurden 32 ml Wasserstoff verbraucht, demnach waren 5,3 mMol (5 % d.Th.) N-Butyl-N-(α -butyl-allyl)-anilin entstanden.

E. Die Umsetzung mit Dimethyl-allyl-amin

1. Durchführung des Versuchs

In einem Vierhalsrundkolben, der mit reinem Stickstoff gefüllt und mit 2 Tropftrichtern, Rückflußkühler und Rührer versehen war, wurden 1,8 g (0,075 g-Atom) Magnesiumspäne und 35 ml absol. Tetrahydrofuran vorgelegt und durch Zulaufenlassen von 10,5 g (0,06 Mol) o-Fluor-brombenzol in 10 ml absol. Tetrahydrofuran die Reaktion in Gang gebracht. Sobald sich die Lösung nach etwa 5 Min. erwärmte, gab man in einem Schuß 5,1 g (0,06 Mol) Dimethyl-allyl-amin (Sdp.: 60-63°) in 5 ml absol. Tetrahydrofuran zu. Die nun einsetzende, heftige Reaktion mußte zeitweilig gekühlt werden. Als das starke Sieden nachließ, wurde die braune lösung noch 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Das Magnesium war weitgehend verbraucht und beim Abkühlen fiel ein weißer Niederschlag von Magnesiumbromfluorid aus.

Das Gemisch wurde zur Abtrennung der Magnesiumsalze mit 50 ml einer gesätt. Ammonchloridlösung ausgeschüttelt, mit 100 ml Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach Abtrennung der Amine mit 3 mal 20 ml 2n HCl wurde die äther. Lösung mit gesätt. Natriumbicarbonatlösung gewaschen, getrocknet und der Äther bis 45° abdestilliert. Sodann gab man 60 ml 0,28n 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu, erhitzte kurz auf 60° und dampfte i. Vak. bei Zimmertemperatur ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 0,2 g (13 % d.Th.) Butyraldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 112-115° (Mischprobe).

Aus der salzsauren Aminlösung konnten die Amine mit Kaliumcarbonat abgeschieden und abgetrennt werden. Die wässr. Phase wurde 2 mal mit je 20 ml ausgeäthert, Äther und Amine wurden vereinigt, getrocknet und der Destillation unterworfen. Nach dem Lösungsmittel gingen folgende Fraktionen über:

$Sdp._{12}$: 79-94° : 2,5 g
$Sdp._{12}$: 106-110°: 1,8 g

Die 1. Fraktion war trotz wiederholter Destillation nicht in seine Komponenten N-Methyl- und N,N-Dimethyl-anilin zu trennen. Aus dem Gemisch wurde in bekannter Weise das p-Toluol-sulfonamid des N-Methyl-anilins vom Schmp. 87-89° (Mischprobe) gewonnen. Die IR-Analyse ergab 53 % N,N-Dimethyl-anilin = 1,32 g (18 % d.Th.) und 47 % N-Methyl-anilin = 1,18 g (18 % d.Th.).

Das bei 106-110°/12 mm übergegangene N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin (15 % d.Th.) lieferte ein Pikrat (Nadeln aus Aethanol) vom Schmp. 99-102°.

4.135 mg Subst.: 7.94 mg CO_2 , 1.83 mg H_2O.
4.589 mg Subst.: 0.588 ccm N_2 (28/750)

$C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (390.4)
Ber.: C 52.30 H 4.65 N 14.35
Gef.: C 52.40 H 4.95 N 14.34

2. Hydrierung des N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilins

1,1 g (0,068 Mol) N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin wurden in 20 ml Tetrahydrofuran, wie unter B. beschrieben, mit 50 mg Platinoxyd katalytisch hydriert. Wasserstoff-Aufnahme innerhalb 10 Min.: 320 ml (0,14 Mol). Ausbeute an N-Methyl-N-sek.butyl-anilin: 0,9 g (81 % d.Th.) vom $Sdp._{12}$: 110-115°. Farblose Flüssigkeit, deren Pikrat, Hydrochlorid und Styphnat nicht kristallisierten. Sein Pikrolonat (braune Prismen aus Aceton, Schmp.: 136-139°) wurde durch den Mischschmp. mit nach 3. hergestelltem Produkt identifiziert.

3. N-Methyl-N-sek.butyl-anilin

53 g (0,5 Mol) N-Methyl-anilin ($Sdp._{12}$: 83°), 76 g (0,55 Mol) sek. Butylbromid (Sdp.: 90-91° und 37 g (0,3 Mol) Soda werden am Rückfluß mit 200 ml Aethanol und 100 ml Wasser

10 Sdtn. gekocht. Das Aethanol wird i. Vak. abgedampft, das Amin durch Zufügen von 100 ml Wasser abgetrennt und die wässr. Phase noch 2 mal mit 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die Destillation der mit dem Amin vereinigten und über Kaliumhydroxyd getrockneten Extrakte ergibt 20 g (25 % d.Th.) N-Methyl-N-sek.butyl-anilin vom Sdp.$_{12}$ 109-110°. Pikrolonat Schmp.: 136-139° (Prismen aus Aceton).

4.034 mg Subst.: 8.71 mg CO_2 , 2.17 mg H_2O.
4.694 mg Subst.: 0.673 ccm N_2 (24/749)
3.678 mg Subst.: 5.21 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$.

$C_{11}H_{17}N \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (427.5)

Ber.: C 59.00 H 5.90 N 16.39 O 18.72
Gef.: C 58.92 H 6.02 N 16.24 O 18.88

II. Die Umlagerungen quartärer Allyl-ammoniumsalze

A. Die Umlagerungen des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids unter verschiedenen Bedingungen

1. Die Umlagerung des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids

a) mit Natriummethylat bei 25°: In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurde zu 22,2 g (0,1 Mol) Triäthyl-allyl-ammoniumbromid unter Stickstoff eine Lösung von 5,0 g (0,22 g-Atom) Natrium in 100 ml absol. Methanol zugetropft und die Suspension des Salzes gerührt. Während das grobkörnige Salz langsam in Lösung ging, fiel Natriumbromid als farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 16 stdgm. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit 25 ml konc. HCl angesäuert und vom Ungelösten abfiltriert. Valeraldehyd konnte mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin im Filtrat nicht nachgewiesen werden.

b) mit Phenyllithium

α) in Äther bei 25°: In der wie vorstehend beschriebenen Apparatur wurde zu einer Suspension von 22,2 g (0,1 Mol) Triäthyl-allyl-ammoniumbromid in 100 ml Äther 100 ml 1,14n äther. Phenyllithium (0,114 Mol) unter Stickstoff zugegeben und die Mischung 5 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde der Äther vom Wässrigen getrennt und zweimal mit 50 ml 2n HCl ausgeschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Aus dem Destillat konnten 3,7 g (14 % d.Th.) Valeraldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon isoliert werden.

Die vereinigten wässr. und salzsauren Auszüge wurden mit NaOH alkalisiert und bis zu einer Siedetemperatur von 96° destilliert. Nach Trocknen des Destillats über festem KOH ergab die Redestillation über überschüssigem festem KOH bei 50-70° 0,55 g eines Gemisches aus Diäthyl- und Triäthylamin. Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Ausäthern und Destillation des äther. Extraktes ein bei 37-40°/12 mm oder auch 72-74°/70 mm siedendes Amin erhalten, von dem ein festes Derivat weder mit Pikrinsäure, Picrolonsäure, noch auch mit Styphninsäure gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug 2,6 g (18,5 % d.Th.) 3-Diäthylamino-penten(1).

β) in Tetrahydrofuran bei 64°: 119 ml 1,69n äther. Phenyllithium (0,20 Mol) wurden in einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Destillationsapparatur mit Kolonne, N_2-Einleitungsrohr und Tropftrichter versehen war, unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Während der Äther abdestillierte, ließ man 100 ml absol. Tetrahydrofuran zutropfen und wechselte nach Erreichen einer Siedetemperatur von 64° die Destillationsapparatur gegen einen Rückflußkühler aus. Nach Zugabe von 22,2 g (0,1 Mol) Triäthyl-allyl-ammoniumbromid und anschließendem halb-

stdgm. Kochen waren noch einige unveränderte Salzklumpen sichtbar, weshalb noch weitere 11 ml (0,019 Mol) Phenyllithiumlösung zugesetzt wurden. Sodann erhitzte man noch 4 1/2 Stdn. zum Sieden und ließ anschließend 7 Stdn. bei Zimmertemperatur rühren. Nach Zusatz von 150 ml 2n HCl wurde das Tetrahydrofuran abdestilliert. Die zurückbleibende dunkelbraune Lösung wurde mehrmals mit insgesamt 100 ml Äther extrahiert, um den entstandenen Aldehyd von den Aminen abzutrennen. Die weitere Aufarbeitung geschah wie unter α) beschrieben.

Die Ausbeute an 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Valeraldehyd betrug 0,45 g (2 % d.Th.). Aus dem wässr. Anteil wurden folgende Aminfraktionen isoliert:

Sdp.: 45- 55° 6,8 g
Sdp.: 56-120° 2,5 g (größtenteils Tetrahydrofuran)
Sdp.: 139-140° 3,4 g

Die erste Fraktion bestand, wie titrimetrisch bestimmt wurde, zu 2l Tln. aus Diäthylamin (19 % d.Th.), während die dritte Fraktion reines 3-Diäthylamino-penten(1) (24 % d.Th.) war. Sein IR-Spektrum gab eindeutig den ungesättigten Charakter des Amins zu erkennen.

c) <u>mit Natriumamid in siedendem Xylol:</u> 22,2 g (0,1 Mol) Triäthyl-allyl-ammoniumbromid wurden in 80 ml absol. Xylol suspendiert und die Suspension in einen Vierhalskolben gebracht, der mit Rührer, Rückflußkühler mit abgewinkeltem Gasableitungsrohr, N_2-Einleitungsrohr und durch den vierten Hals über 2 Kernschliff-Stücke und einen PVC-Schlauch mit einem 100 ml Rundkölbchen verbunden war. Das Rundkölbchen enthielt die Suspension von 7,8 g (0,2 Mol) $NaNH_2$ in 20 ml absol. Xylol, während das Gasableitungsrohr in n/10 HCl eintauchte. Sodann wurde die ganze Apparatur sorgfältig mit Stickstoff gefüllt und anschließend bei schwachem Stickstoffstrom die Suspension des Ammoniumsalzes zum Sieden

gebracht. Das $NaNH_2$ konnte dann aus dem Rundkölbchen, ohne die Apparatur zu öffnen, in die siedende Suspension geschüttet werden. Nach 1 Stde. waren 65 % des zu erwartenden Ammoniaks entwichen. Der Gesamtumsatz war nach 2 1/2 Stdn. mit 89 % erreicht. Nach Abkühlen wurde vorsichtig mit 50 ml HCl (2:3) hydrolysiert, darauf konnten die beiden Phasen getrennt werden. Die Xylol-Lösung wurde zweimal mit je 25 ml verd. HCl extrahiert, dann zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet, während die wässr. Phase einmal mit wenig Xylol und anschließend mit Äther geschüttelt wurde.

Die vereinigten salzsauren Lösungen der Amine wurden nach Entfernung des Äthers i. Vak. alkalisiert, und der niedrig siedende Teil der Amine durch Erhitzen auf 90-95° abdestilliert. Der höhersiedende Anteil konnte durch Ausäthern des Destillationsrückstandes gewonnen werden. Die Rektifikation beider Aminfraktionen ergab nach dem Trocknen:

Sdp.: 55° 1,45 g Diäthylamin 94-proz. (titrimetr.) (19 % d.Th.)

Sdp.: 133-139° 3,0 g 3-Diäthylamino-penten(1)

Aus dem Destillat der Xylol-Lösung konnten 13 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Valeraldehyds vom Schmp. 92-95° isoliert werden (49 % d.Th.).

2. Hydrierung von 3-Diäthylamino-penten(1)

1,41 g (0,01 Mol) 3-Diäthylamino-penten(1) wurden in Eisessig innerh. 2 Stdn. mit Pt katalytisch hydriert. H_2-Aufnahme: 310 ml (0,014 Mol). Abfiltriert vom Katalysator und mit NaOH in Freiheit gesetzt, siedete das 3-Diäthylamino-pentan von 139-143°. Pikrat aus Aethanol/Äther, Schmp.: 83-85°, identisch mit authent. Material[46] (Mischschmp.)

B. Die Umlagerungen verschiedener Trialkyl-allyl-ammoniumbromide mit Natriumamid in Xylol

1. Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid

a) Darstellung des Salzes: Je 1 Mol über α-Naphthylisocyanat destilliertes Tri-n-propylamin und Allylbromid werden in 500 ml absol. Benzol vereinigt und gerührt. Sobald sich die ersten Kristalle abscheiden, läßt man das Salz im Eisschrank auskristallisieren. Einmalige Umkristallisation aus Aceton ergibt 108 g (42 % d.Th.) farblose Nadeln. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton liefert analysenreine Substanz vom Schmp.: 248° (Zers.).

4.496 mg Subst.: 8.96 mg CO_2 , 3.96 mg H_2O.
4.080 mg Subst.: 0.188 ccm N_2 (26/765).
23.91 mg Subst.: 4.58 ccm n/50 $AgNO_3$.

$C_{12}H_{26}NBr$ (264,2)

Ber.:	C 54.49	H 9.99	N 5.30	Br 30.22
Gef.:	C 54.39	H 9.86	N 5.30	Br 30.61

b) Die Umlagerung in siedendem Xylol: 26,4 g (0,1 Mol) Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid wurden ganz analog dem entsprechenden Versuch mit Triäthyl-allyl-ammoniumbromid umgesetzt und aufgearbeitet. Nach einer Stunde waren 50 % d. Th. NH_3 entwichen, Gesamtumsatz nach 3 Stdn. 77,5 %. Die Destillation der getrockneten Amine ergab:

Sdp.:	bis 108°	0,60 g	
Sdp.:	108-109°	3,50 g	Di-n-propylamin (35 % d.Th.)
$Sdp._{50}$:	bis 114°	1,90 g	
$Sdp._{50}$:	114-115°	2,90 g	3-Di-n-propylamino-hexen(1) (16 % d.Th.)

Aus der Xylol-Lösung wurden 9,0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Hexanals vom Schmp. 96° (32 % d.Th.) isoliert.

Bei einem zweiten Ansatz wurden die Ausbeuten gaschromatographisch über eine Silicon-Kolonne (6 ft., Beckman) bestimmt. Sie betrugen 38 % d.Th. Di-n-propylamin, 3,5 % d.Th. Tri-n-propylamin, 12,5 % d.Th. 3-Di-n-propylamino-hexen(1). Die Ausbeute an Aldehyd konnte gaschromatographisch in dem Überschuß an Xylol nicht bestimmt werden. Die Anwendung derselben Methode wie beim vorhergehenden Ansatz ergab 16 % d.Th. Hexanal.

Das ungesättigte Amin vom Sdp.$_{50}$ 114-115° bildet ein Pikrolonat vom Schmp. 160-161° (Aceton)

4.331 mg Subst.: 9.38 mg CO_2 , 2.87 mg H_2O.
3.864 mg Subst.: 0.529 ccm N_2 (25/764).
3.124 mg Subst.: 4.27 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{25}N \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (447.5)
Ber.: C 59.04 H 7.43 N 15.65 O 17.88
Gef.: C 59.10 H 7.42 N 15.76 O 18.12

c) Der Umlagerungsversuch in Xylol bei 20°: 26,4 g (0,1 Mol) Tri-n-propyl-allyl-ammoniumbromid wurden in 100 ml Xylol mit 4,4 g (0,11 Mol) $NaNH_2$ unter Stickstoff wie beschrieben vereinigt und gerührt. Nach 18 Stdn. waren 3,5 % d.Th. NH_3 entwichen. Die Aufarbeitung des Versuchs ergab weder Aldehyd noch Amine.

d) Hydrierung von 3-Di-n-propylamino-hexen(1): 2,74 g (0,015 Mol) des Amins wurden in 50 ml Methanol mit 0,5 g feuchtem Raney-Nickel katalytisch hydriert, wobei innerh. 1 Stde. 360 ml (0,0165 Mol) H_2 aufgenommen wurden. Sdp.$_{50}$: 116-117° : 1,56 g 3-Di-n-propylamino-hexan. Pikrat Schmp.: 76-77° (Aethanol), identisch mit nach e) hergestelltem Produkt (Mischschmp.).

4.387 mg Subst.: 8,39 mg CO_2 , 2.90 mg H_2O.

4.491 mg Subst.: 0,541 ccm N_2 (25/756).
3.882 mg Subst.: 7.80 ccm n/50 $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{12} H_{27} N \cdot C_6 H_3 N_3 O_7$ (449.5)

Ber.: C 52.16 H 7.30 N 13.52 O 27.02
Gef.: C 52.19 H 7.40 N 13.72 O 26.78

e) Darstellung von 3-Di-n-propylamino-hexan

3-Jod-hexan: In einem mit Rührer und Stickstofftrichter mit aufgesetztem Rückflußkühler versehenen 250 ml Zweihalskolben werden 42 g (0,41 Mol) Hexanol(3) und 5,7 g (0,18 g-Atom) roter Phosphor vorgelegt. In den Tropftrichter bringt man zuerst eine Lage Glaswolle und schüttet darauf 49 g (0,19 Mol) Jod. Sodann wird das Hexanol zum Sieden erhitzt, sodaß sich im Tropftrichter eine Lösung von Jod in Hexanol bildet. Diese Lösung wird nun in den Reaktionskolben so zugetropft, daß - ohne weiter zu erhitzen - das Hexanol bei leichtem Sieden erhalten bleibt (vgl. die Darstellung von Butyljodid[49]). Wenn alles Jod gelöst und zugetropft ist, (nach etwa 1 Stde.) wird noch 1/2 Stde. gekocht, dann das Gemisch in 100 ml Wasser gegossen, abgesaugt, die organische Schicht abgetrennt und mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über $Na_2 SO_4$ liefert die Destillation bei 81-82°/49 mm 53 g 3-Jod-hexan (61 % d.Th.) als rötliche, durch Schütteln mit Quecksilber zu entfärbende Flüssigkeit.

3-Di-n-propylamino-hexan: 28,3 g (0,13 Mol) 3-Jod-hexan und 27,3 g (0,27 Mol) Di-n-propylamin werden 16 Stdn. am Rückfluß gekocht. Dann wird vom gebildeten Hydrojodid abfiltriert, mit verd. Salzsäure angesäuert, vom unveränderten 3-Jod-hexan abgetrennt und noch 2 mal mit 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die durch Alkalisieren abgeschiedenen Amine werden mit den beiden nachfolgenden Ätherextrakten (2 mal 20 ml) vereinigt, getrocknet und destilliert. Ausbeute: 3,55 g (15 % d.Th., ber. auf eingesetztes 3-Jod-hexan) vom $Sdp._{50}$ 118-119°. Pikrat Schmp.: 76-77° (Aethanol).

2. Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid

a) Darstellung des Salzes: Molare Mengen von Tri-n-butylamin ($Sdp._{15}$: 96-97°) und Allylbromid werden in 200 ml absol. Benzol gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Es scheidet sich das Tri-n-butyl-allyl-ammoniumbromid als schwach gelb gefärbtes Öl ab, das in der Tiefkühltruhe zu farblosen Kristallen erstarrt. Die Kristalle schmelzen jedoch beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Das Öl löst sich leicht in Wasser, Methanol und Aethanol; es ist unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Cyclohexan. Seine wässr. Lösung scheidet mit Natrium-tetraphenyloborat das Tri-n-butyl-allyl-ammonium-tetraphenyloborat als farblosen, feinkristallinen Niederschlag ab. Umkristallisiert aus Aceton, erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 177-178°.

4.045 mg Subst.: 12.72 mg CO_2 , 3.50 mg H_2O.
7.865 mg Subst.: 0.179 ccm N_2 (26/753).
8.329 mg Subst.: 1.54 ccm n/100 NaOH.

$C_{15}H_{32}N \cdot C_{24}H_{20}B$ (545.6)

Ber.: C 85.84 H 9.61 N 2.57 B 1.98
Gef.: C 85.82 H 9.68 N 2.57 B 2.00

b) Die Umlagerung in siedendem Xylol: 30,6 g (0,1 Mol) des sirupösen Salzes wurden mit 5,8 g (0,15 Mol) $NaNH_2$ in 100 ml Xylol wie üblich umgesetzt. Nach 35 Min. waren 90 % der theor. Menge an NH_3 entwichen. Gesamtumsatz innerh. 1 Stde.: 96 %. Nach der Hydrolyse mit 40 ml HCl (1:1) bildeten sich 3 Schichten aus. Aus der Xylol-Lösung wurden 6,0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Oenanthaldehyds (20 % d.Th.) vom Schmp. 96-98° gewonnen.

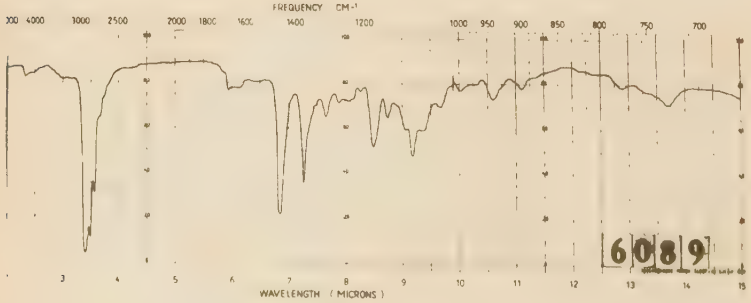
Die Destillation der aus den beiden anderen Schichten gewonnenen Amine lieferte:

Sdp.:	146-158°	6,3 g	hauptsächlich Di-n-butylamin
$Sdp._{30}$:	74-118°	1,95 g	Zwischenlauf
$Sdp._{30}$:	119-143°	5,1 g	hauptsächlich 3-Di-n-butylamino-hepten(1)
		1,9 g	Rückstand

Alle drei Fraktionen wurden einzeln gaschromatographisch untersucht. Die Ausbeuten waren insgesamt: 38 % d.Th. Di-n-butylamin, 9 % d.Th. Tri-n-butylamin, 15 % d.Th. 3-Di-n-butylamino-hepten(1).

Die Rektifikation der bei 119-143°/30 mm siedenden Fraktion ergab von 139-142°/30 mm 1,40 g des laut Gaschromatogramm 98-proz. Stevens-Umlagerungsprodukts. Ein festes Derivat konnte nicht erhalten werden.

c) Hydrierung von 3-Di-n-butylamino-hepten(1): Die Hydrierung von 1,25 g (5 mMol) des Amins ($Sdp._{30}$: 139-142°) in Methanol mit feuchtem Raney-Nickel verlief glatt innerh. 3 Stdn. unter Aufnahme von 128 ml (5,2 mMol) H_2. Das Methanol wurde nach Filtration i.Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Amin IR-spektroskopisch und gaschromatographisch (Silicon 6 ft.- und AEB Kolonne, Beckman) mit dem Vergleichspräparat 3-Di-n-butylamino-heptan identifiziert.



IR-Spektrum des 3-Di-n-butylamino-heptans

d) Darstellung von 3-Di-n-butylamino-heptan: 12,9 g (0,1 Mol) Di-n-butylamin, 19,7 g (0,11 Mol) 3-Brom-heptan (Sdp.: 139-140,5°) und 6,36 g (0,06 Mol) Soda werden in 50 ml Aethanol und 20 ml Wasser 20 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Aethanols und Verdünnen mit 20 ml Wasser bilden sich 2 Schichten aus, die getrennt werden. Die wässr. Phase wird ausgeäthert (3 mal 20 ml), der Äther mit der organischen Phase vereinigt und mit verd. HCl angesäuert. Durch nochmaliges Ausäthern wird unverändertes 3-Brom-heptan von den Aminen abgetrennt.

Die so erhaltene salzsaure Lösung entbindet bei Alkalizusatz die Amine, die nach dem Trocknen fraktioniert werden. Nach einem Vorlauf von 9,6 g Dibutylamin (75 % des Einsatzes) gehen bei 118-119°/12 mm 1,42 g 3-Di-n-butylamino-heptan über (26 % d.Th. bezogen auf Verbrauch an Di-n-butylamin).

3.626 mg Subst.: 10.50 mg CO_2, 4.63 mg H_2O.
3.736 mg Subst.: 0.212 ccm N_2 (28/748).

$C_{15}H_{33}N$ (227.4)

Ber.: C 79.21 H 14.63 N 6.16
Gef.: C 79.03 H 14.29 N 6.33

C. Die Umlagerung des Triäthyl-allyl-ammoniumbromids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak

1. Die Umlagerung bei -70°

In einem mit Rührer und KOH-Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wurde aus 150 ml über Natrium destilliertem NH_3, 4,6 g (0,2 Mol) Na und einigen Kristallen Eisen(III)-nitrat eine Suspension von $NaNH_2$ in NH_3 bereitet. Die anfänglich tiefblaue Lösung entfärbte sich nach 20 Min. zur grauen

Suspension. Sodann wurde das Gemisch auf -70° abgekühlt und während der Zugabe von 22,2 g (0,1 Mol) über P_2O_5 scharf getrockneten Triäthyl-allyl-ammoniumbromids die Temperatur unter -65° gehalten. Das tiefrote Gemisch färbte sich bald braun.

Nach 15 Min. wurde durch Zusatz von 10,6 g (0,2 Mol) NH_4Cl das $NaNH_2$ zersetzt, wobei die Farbe des Gemisches nach gelbgrün umschlug; anschließende portionsweise Zugabe von 140 ml Äther ließ das NH_3 verdampfen, das dabei durch die überstehende Ätherschicht durchperlte. Bei Erreichen einer Temperatur von 15° wurde der salzartige Rückstand in 70 ml verd. HCl gelöst, der Äther abgetrennt, dieser mit 2 mal 20 ml verd. HCl und die Salzsäure mit 2 mal 20 ml Äther geschüttelt.

In den vereinigten, neutral gewaschenen ($NaHCO_3$), getrockneten und destillierten Ätherextrakten konnte mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Aldehyd nachgewiesen werden.

Aus den vereinigten salzsauren Lösungen wurde nach Vertreiben des Äthers i.Vak. durch Alkalisieren mit NaOH, Erhitzen auf 95° und Redestillation des dabei übergegangenen Amin-Anteils über festem NaOH 0,80 g eines zwischen 70 und 80° siedenden Amin-Äther-Gemisches gewonnen, dessen gaschromatographische Analyse nur Spuren von Triäthyl-amin ergab.

Beide Destillationsrückstände wurden gemeinsam 3 mal mit 30 ml Äther ausgeschüttelt. Der getrocknete Äther hinterließ jedoch bei seiner Destillation keine hochsiedenden Amine.

Deshalb wurde die vom Ausäthern verbliebene, wässrig-alkalische Lösung mit Eisessig schwach angesäuert, auf 350 g verdünnt und 3,5 g davon mit 10 ml etwa 0,1n wässr.

Natrium-tetraphenyloborat versetzt. Der sofort ausgefallene, äußerst feinkristalline, farblose Niederschlag konnte nach Stehen über Nacht durch ein hartes Filter abgenutscht werden. Nach Trocknen über P_2O_5 lieferte eine Umkristallisation aus Aceton 307,6 mg farblose Kristalle vom Schmp. 271°, die, nochmals umkristallisiert bei 276° unter Zersetzung schmolzen und sich als identisch mit Triäthyl-allyl-ammonium-tetraphenyloborat erwiesen (Mischschmp.). Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 20,0 mg des Salzes gewonnen werden. Ausbeute: 71 % d. Einsatzes an Triäthyl-allyl-ammoniumbromid.

3. Die Umlagerung bei -33°

In einem mit Rührer und Trockeneis-Rückflußkühler mit aufgesetztem KOH-Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wurde wie beschrieben eine graue Suspension von 0,2 Mol $NaNH_2$ in 150 ml NH_3 bereitet. In das siedende Gemisch gab man dann 22,2 g (0,1 Mol) trockenes Triäthyl-allyl-ammoniumbromid, wobei sehr starker NH_3-Rückfluß einsetzte, der nach ein paar Min. wieder nachließ. Die braune Lösung schlug beim Zusatz von 10,6 g NH_4Cl in gelbgrün um. Die vorsichtige Zugabe von 140 ml Äther ließ das NH_3 verdampfen.

Die Trennung in neutrale und basische Anteile geschah wie im vorhergehenden Versuch. Aus dem Destillat der ätherischen Lösung wurden 6,02 g Valeraldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon (Schmp.: 91-93° nach Umkristallisation aus Aethanol), aus dem Destillationsrückstand noch 0,47 g (Schmp.: 93-94°) isoliert. Ausbeute: 24 % d.Th.

Durch Austreiben der niedrig siedenden Anteile aus der vom Äther befreiten, alkalisierten wässr. Aminlösung und Redestillation der Amine über festem KOH wurden 3,00 g eines zwischen 40 und 90° siedenden Gemisches erhalten, das mit

einer Silicon 6 ft. -Kolonne (Beckman) bei 30 psi H_2-Druck und einer Kolonnentemperatur von 70° in seine Komponenten zerlegt werden konnte. Das Gemisch enthielt 2,15 g Diäthylamin, 0,55 g Äther, 0,13 g Triäthylamin und 0,16 g Diäthyl-allyl-amin.

Ausäthern (3 mal 30 ml) der wässr. Lösung, Trocknen des Äthers und Destillation ergab nach Abnehmen des ätherischen Vorlaufs 4,75 g eines zwischen 125 und 147° übergehenden, laut Gaschromatogramm 0,14 g Äther, 0,62 g Diäthyl-allyl-amin und 4,0 g 3-Diäthylamino-penten(1) enthaltenden Gemisches. Die Ausbeute aller Amine war somit: 29,5 % d.Th. Diäthylamin, 1 % d.Th. Triäthylamin, 7 % d.Th. Diäthyl-allyl-amin und 27,5 % d.Th. 3-Diäthylamino-penten(1).

3. Die Umlagerung bei 0°

Die wie beschrieben bereitete Suspension von 0,2 Mol $NaNH_2$ in 150 ml NH_3 wurde in ein auf -50° vorgekühltes 500 ml Druckgefäß aus Jenaer Glas geschüttet. Auf die Oberfläche der Flüssigkeit setzte man einen 22,2 g (0,1 Mol) trockenes Triäthyl-allyl-ammoniumbromid enthaltenden Polyäthylenbecher, verschloß das Druckgefäß und brachte es in Eiswasser ein. Dabei umgab es sich mit einem Eismantel, der sich nach 1/2 Stde. von der Wand ablöste. Nach weiterem Zuwarten von 10 Min. wurde kräftig geschüttelt, sodaß sich der Inhalt des Polyäthylenbechers mit der ammoniakalischen Suspension vereinigte. Das Gemisch färbte sich augenblicklich rotviolett. Nach viertelstdgm. Stehenlassen in Eiswasser und gelegentlichem Umschütteln kühlte man schnell im Trokkeneis-Kühlbad ab, öffnete das Gefäß nach Entfernung des Kühlbades und zersetzte das $NaNH_2$ mit 10,6 g (0,2 Mol) NH_4Cl. Nach Zusatz von 140 ml Äther und 3 stdgm. Stehen bei Zimmertemperatur war das NH_3 verdampft.

Die Aufarbeitung und gaschromatographische Ausbeutebestimmung geschah analog zu den vorhergegangenen Versuchen und lieferte neben 41 % d.Th. Valeraldehyd (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 92,5-94°) 39 % d.Th. Diäthylamin, 2,7 % d.Th. Diäthyl-allyl-amin, Spuren von Triäthylamin und 18 % d.Th. 3-Diäthylamino-penten(1).

4. Die Umlagerung bei 65°

In einen auf -50° vorgekühlten, mit Steigrohr versehenen VA-Autoklaven von 500 ml Fassungsvermögen wurden 22,2 g (0,1 Mol) trockenes Triäthyl-allyl-ammoniumbromid und 200 ml über Na destilliertes NH_3 gebracht. Einen zweiten Autoklaven ebensolcher Größe beschickte man mit 7,8 g (0,2 Mol) trockenem, pulverisiertem $NaNH_2$, verschloß beide Autoklaven, verband sie mit einer Druckleitung und erwärmte den zweiten auf 57°. Bei Temperaturkonstanz wurde mit Stickstoff von 60 atm. Druck die ammoniakalische Ammoniumsalzlösung in den vorgeheizten Autoklaven gepreßt. Dabei stieg dessen Temperatur auf 65°. Nach viertelstdgm. Schütteln wurde der Autoklav über Nacht auf Zimmertemperatur und anschließend im Trockeneis-Kühlbad abgekühlt, geöffnet und sein Inhalt nach Zusatz von 10,6 g (0,2 Mol) NH_4Cl und 200 ml Äther wie üblich aufgearbeitet.

Die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten der Amine waren: 48,5 % d.Th. Diäthylamin, Spuren von Diäthyl-allylamin, 16 % d.Th. Triäthylamin und 2 % d.Th. 3-Diäthylaminopenten(1).

Aus dem die Neutralteile des Reaktionsgutes enthaltenden Äthers wurden mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin 5,085 g eines Hydrazongemisches (Schmelzbereich 80-145°) isoliert, das mit N-Methyl-formanilid als stationärer, Dimethylformamid/Aceton (1:1) als beweglicher Phase der papierchromatographischen Trennung unterworfen wurde. Das Chromatogramm

zeigte neben wenig Valeraldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon viel Dinitrophenylhydrazon eines anderen, nicht näher untersuchten Aldehyds.

Literaturverzeichnis

1) C.F.H. Allen, Org.Synth.Coll.Vol.II,228

2) W.E. Bachmann u. H.T. Clarke, J.Amer.chem.Soc. 49, 2089 (1927)

3) G. Wittig, Naturwissenschaften 30, 696 (1942)

4) A.A. Morton, J.B. Davidson u. B.L. Hakan, J.Amer.chem. Soc. 64,2242 (1942)

5) J.D. Roberts, H.E. Simmons, L.A. Carlsmith u. C.W. Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 75,3290 (1953)
vgl. D.F. Jenny u. J.D. Roberts, Helv.Chim.Acta 38, 1248 (1955)

6) G. Wittig u. R. Ludwig, Angew.Chem. 68,40 (1956)
vgl. E. Müller u. G. Röscheisen, Chemiker Ztg. 80, 101 (1956) und G. Wittig, Angew.Chem. 69,247 (1957)

7) B.F. Hrutford u. J.F. Bunnet, J.Amer.chem.Soc. 80, 2021,4758 (1958)

8) R. Huisgen u. H. König, Chem.Ber. 92,203 (1959)

9) H. König u. R. Huisgen, Chem.Ber. 92,429 (1959)
R. Huisgen, H. König u. A.R. Lepley, unveröffentlicht

10) R. Huisgen u. L. Zirngibl, Chem.Ber. 91,2375 (1958)
R. Huisgen, J. Sauer, W. Mack u. J. Ziegler, Chem.Ber. 92,441 (1959)

11) R. Huisgen, J. Sauer u. A. Hauser, Angew. Chem. 69,267 (1957)
R. Huisgen, W. Mack, K. Herbig, N. Ott u. N. Anneser, Chem.Ber. 93,412 (1960)

12) R. Levine u. W.W. Leake, Science (Washington) 121,780 (1955)
T. Kauffmann, u. F.-P. Boettcher, Angew.Chem. 73,65 (1961)

13) T. Kauffmann, F.-P. Boettcher und J. Hauser, Angew.Chem. 73,341 (1961)

14) M. Stiles u. R.G. Miller, J.Amer.chem.Soc. 82,3802 (1960)

15) G. Wittig u. H.F. Ebel, Angew.Chem. 72,564 (1960)

16) G. Wittig u. E. Benz, Chem.Ber. 92,1999 (1959)

17) V. Franzen u. H.J. Joschek, Angew.Chem. 72,564 (1960)

18) G. Wittig u. W. Merkle, Ber.dtsch.chem.Ges. 76,109 (1943)

19) H. Gilman u. R.D. Gorsich, J.Amer.chem.Soc. 77,3919 (1955)

20) V. Franzen u. G. Wittig, Angew.Chem. 72,417 (1960)
vgl. V. Franzen, Chem.Ber. 93,557 (1960)

21) G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann.Chem. 599,1 (1956)

22) H. Hellmann u. W. Unseld, Liebigs Ann.Chem. 631,82 (1960)

23) H. Hellmann u. W. Unseld, Liebigs Ann.Chem. 631,89 (1960)

24) H. Hellmann u. W. Unseld, Liebigs Ann.Chem. 631,97 (1960)

25) E.M. Arnett, J.org.Chemistry 25,324 (1960)

26) N. Maxim u. L. Mavrodineanu, Bull.Soc.chim.France (5), 2,595 (1935)

27) E. Müller, Neuere Anschauungen der org. Chemie, 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S.225

28) F. Klages, Lehrbuch der org. Chemie, Verlag Walter de Gruyter Co. 1954, II,382

29) E. Müller, Neuere Anschauungen der org. Chemie, 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S.203

30) G. Wittig u. W. Behnisch, Chem.Ber. 91,2358 (1958)

31) G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch u. G. König, Liebigs Ann.Chem. 572, 1 (1951)

32) S.W. Kantor u. C.R. Hauser, J.Amer.chem.Soc. 73,4122 (1951)

33) W.Q. Beard u. C.R. Hauser, J.org.Chemistry 25,334 (1960)

34) G. Wittig, R. Mangold u. G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 560,116 (1948)

35) T. Thomson u. T.S. Stevens, J.chem.Soc. (London) 1932,1932

36) G. Wittig u. H. Streib, Liebigs Ann.Chem. 584,1 (1953)

37) C.R. Hauser u. A.J. Weinheimer, J.Amer.chem.Soc. 76, 1264 (1954)

38) L.P.A. Fery u. L. van Hove, Bull.Soc.Chim.Belg. 68, 65 (1959)

39) G. Wittig u. T.F. Burger, Liebigs Ann.Chem.632,85 (1960)

40) F. Weygand, H. Daniel u. H. Simon, Chem.Ber. 91,1691 (1958)

41) G. Wittig u. W. Tochtermann, Chem.Ber. 94,1692 (1961)

42) F. Weygand u. H. Daniel, Chem.Ber. 94,1688 (1961)

43) J.L. Dunn u. T.S. Stevens, J.chem.Soc.(London) 1934,280

44) G. Wittig u. H. Sommer, Liebigs Ann.Chem. 594,1 (1955)

45) Reboul, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 92,1423

46) N. Maxim, Bull.Soc.chim. France (4), 41,811

47) C. Mannich u. H. Kniss, Ber.dtsch.chem.Ges. 74,1629, 1637 (1941)

48) H. Hellmann u. H. Piechota, Liebigs Ann.Chem. 631,175 (1960)

49) A.I. Vogel, Practical Org. Chemistry, 3rd Edition, Longmans, Green u. Co., London-New York-Toronto (1956) S.285

Lebenslauf

Am 1. September 1932 wurde ich, Gotthold Michael Scheytt, als vierter Sohn des Studienrats Gotthold Scheytt und seiner Ehefrau Magdalene, geb. Weber, in Murrhardt geboren.

Von 1939 bis 1942 besuchte ich die Volksschule und von 1942 bis 1947 die Oberschule in Murrhardt. In den Jahren 1947 bis 1951 war ich Schüler des Ev. Theol. Seminars in Maulbronn und Blaubeuren, wo ich im Sommer 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Nach 2-jähriger Tätigkeit als Angestellter bei einem amerikanischen Warenhaus in Stuttgart begann ich im Sommer 1953 das Studium der Chemie an der Universität in Tübingen, wo ich 1956 die Diplomvorprüfung und im Jahre 1959 die Diplomprüfung bestand. Seither war ich mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Hellmann beschäftigt. Meine akademischen Lehrer waren

in Chemie: Brodersen, Hellmann, Knappwost, Kortüm, Müller, Rüdorff, Wittig;
in Physik: Kossel, Menzel, Möllenstedt, Mühleisen;
in Griechisch: Gaiser, Hommel, Kroymann, Schadewaldt.

Seit Juli 1960 bin ich mit Maria Eva geb. Becker verheiratet.